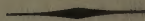




YALE UNIVERSITY
LIBRARY



STERLING
CHEMISTRY LABORATORY

WITHDRAW

⌈ This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for
propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts
in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited. ⌋

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
VON
H. GEIGER

118. BAND

Mit 201 Textfiguren



SPRINGER-VERLAG, BERLIN

1941/1942

⌈ Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN ⌋

Alle Rechte,
insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

1

Z 37

V. 118

⌈ This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited. ⌋

Inhalt des 118. Bandes.

1. und 2. Heft.

(Abgeschlossen am 22. September 1941.)

	Seite
Karl Michael Koch , Grundsätzliches zu einigen Beobachtungen an supra-leitenden Hohlkörpern. Mit 7 Abbildungen. (Eingeg. am 26. Mai 1941)	1
W. von Guttenberg , Die radiale Ausbreitung organischer Flüssigkeiten auf einer Wasseroberfläche. (Mitteilung des Physikalischen Instituts der Universität Rostock.) Mit 6 Abbildungen. (Eingeg. am 6. Mai 1941)	22
L. Gerő , Vervollständigung der Analyse der CH-Banden. Mitteilung aus dem Physikalisch. Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.) Mit 2 Abb. (Eingeg. am 28. Mai 1941)	27
Max Kohler , Die Wärmeleitfähigkeit und die thermoelektrischen, galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte des isotropen Metalles im transversalen Magnetfeld. (Eingegangen am 19. Juni 1941)	37
N. Hole, J. Holtsmark und R. Tangen , Die Gammastrahlung der leichten Elemente bei Protonenbestrahlung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1941)	48
T. L. de Bruin, P. F. A. Klinkenberg und Ph. Schuurmans , Das Th III-Spektrum. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1941)	58
G. Cocconi und V. Tongiorgi , Die Elektronenkomponente der Ultrastrahlung und die Instabilität des Mesotrons. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1941)	88
Georg Maurer , Der langwellige selektive Photoeffekt an Überschußhalbleitern. (Mitteilung aus der Forschungsabteilung der Robert Bosch G.m.b.H., Stuttgart.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1941)	104
Georg Maurer , Die Sekundärelektronenemission von Halbleitern bzw. Isolatoren. (Mitteilung aus der Forschungsabteilung der Robert Bosch G.m.b.H., Stuttgart.) Mit 21 Abb. (Eingegangen am 2. Juli 1941).	122

3. und 4. Heft.

(Abgeschlossen am 29. Oktober 1941.)

A. Güntherschulze , Neue Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung der Glimmentladung. I. Die primäre Verdampfung des Cu. 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1941)	145
B. Kozma und A. Kónya , Berechnung mehrerer Terme der Na- und K-Atome und des Grundtermes der Al^+ - und Al^{++} -Ionen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1941)	153
Paul Gombás , Über eine vereinfachte Formulierung der Besetzungsvorschrift der Quantenzustände von Atomen und deren Anwendung zur Bestimmung der Atomterme. (Eingegangen am 25. Juni 1941)	164
Richard Iskraut , Über den Compton-Effekt an Mesonen. (Eing. 25. Juli 1941)	181
F. Eckart und A. Schmidt , Zur spektralen Empfindlichkeitsverteilung von Selen-Sperrschichtzellen. Mit 9 Abb. (Eingegangen am 31. Juli 1941)	199
L. Gerö und R. Schmid , Prädissoziationserscheinungen in den CH- und CD-Banden. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1941)	210
B. Siebert , Messung der weichen Ultrastrahlungskomponente hinter verschiedenen Materialien zur Bestimmung des Anteils der Zerfallsselektionen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1941)	217
E. Winkler , Die Temperaturabhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung von Benzol. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1941) ..	232
L. Gerö und R. Schmid , Über Dissoziation isotoper Moleküle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1941)	250
Yngve Björnstahl , Beiträge zur Theorie der sogenannten Ellipsoidmethode für Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten. (Eing. am 23. Juli 1941)	257
Walter Glaser , Über die zu einem vorgegebenen Magnetfeld gehörende Windungsdichte einer Kreisspule. (Eingegangen am 15. August 1941) ...	261
R. Rompe und P. Schulz , Zur Eigendruckverbreiterung der Quecksilberlinien. (Eingegangen am 20. August 1941)	269

5. und 6. Heft.

(Abgeschlossen am 1. Dezember 1941.)

G. Wentzel , Beiträge zur Paartheorie der Kernkräfte. (Eingegangen am 9. September 1941)	277
A. Sommerfeld , Zur Theorie der Feinstruktur des Wasserstoffs. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. September 1941)	295
M. Kohler , Über den Zusammenhang zwischen dem isothermen und dem adiabatischen Etingshausen-Nernst-Koeffizienten. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. September 1941)	312

	Seite
E. Rumpf und N. Neugebauer , Über Beobachtungen an kleinen Flüssigkeitströpfchen. II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. August 1941)	317
Josef Kreuzer , Das Spektrum normaler primärer Alkohole zwischen 14000 und 9000 cm^{-1} . Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 5. September 1941)	325
Ludwig Holleck , Zur Statistik der Isotopenverteilung in kondensierten Partikeln. (Eingegangen am 11. September 1941)	340
Wilhelm Magnus , Zur Theorie des zylindrisch-parabolischen Spiegels. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1941)	343
A. Becker und Ilse Marie Schaper , Zur Gehaltsbestimmung radioaktiver Lösungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1941)	357
Joachim Dosse , Ergänzung zur Arbeit „Über optische Kenngrößen starker Elektronenlinsen“. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1941)	375
Manfred von Ardenne , Ergänzung zu den Arbeiten „Zur Prüfung von kurz-brennweitigen Elektronenlinsen“ und „Über ein 200 kV-Universal-Elektronenmikroskop mit Objektabschattungsvorrichtung“. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1941)	384

7. und 8. Heft.

(Abgeschlossen am 25. November 1941.)

K. F. Bonhoeffer und W. Renneberg , Über Aktivitätswellen auf passiven Eisendrahten. Mit 5 Abb. (Eingegangen am 16. September 1941)	399
W. Bothe , Einige Diffusionsprobleme. (Eingegangen am 25. August 1941)	401
E. Fues , Gibt es Wirbelreibung? Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1941)	409
P. Hardeck und H. Jensen , Zur Reaktionsgeschwindigkeit bei kolloidalen Katalysatoren. Mit 2 Abb. (Eingegangen am 17. September 1941)	416
Fritz G. Houtermans , Über Wirkungsquerschnitte einiger Elemente für thermische Neutronen. (Mitteilung aus dem Laboratorium Manfred von Ardenne, Lichterfelde-Ost.) (Eingegangen am 30. September 1941)	424
F. Hund , Über eine Symmetrieeigenschaft der Wellentheorie der Materie. (Eingegangen am 15. September 1941)	426
P. Jordan , Zur Deutung der sonnenbeschienenen Nordlichter. (Eingegangen am 28. Oktober 1941)	441
H. Kienle , Über die Lage der weißen Zwerge im empirischen Zustandsdiagramm der Sterne. (Mitteilungen des Astrophysikalischen Observatoriums Potsdam Nr. 12.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. September 1941)	443

	Seite
R. Kronig , Zur Theorie des elektrischen Durchschlags in Flüssigkeiten einfacher Struktur. (Eingegangen am 29. September 1941).....	452
M. v. Laue , Über die theoretische Bedeutung der Justi-Zicknerschen Versuche über Stromverzweigungen in Supraleitern. (Eingegangen am 12. September 1941)	455
O. Scherzer , Die unteren Grenzen der Brennweite und des chromatischen Fehlers von magnetischen Elektronenlinsen. (Eingegangen am 29. Okt. 1941)	461
A. Sommerfeld , Bemerkungen zur Theorie der Supraleitung. (Eingegangen am 9. September 1941)	467
B. L. van der Waerden , Die lange Reichweite der regelmäßigen Atom-anordnung in Mischkristallen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1941)	473
C. F. von Weizsäcker , Zur Deutung der Quantenmechanik. (Eingegangen am 20. Oktober 1941)	499
K. Wirtz , Über die van't Hoffsche Theorie des Soret-Effektes. (Eingegangen am 1. September 1941)	510

9. und 10. Heft.

(Abgeschlossen am 1. Februar 1942.)

R. Bechmann , Längsschwingungen quadratischer Quarzplatten. (Mitteilung aus dem Laboratorium der Telefunken-Gesellschaft, Berlin.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1941)	515
W. Schottky , Vereinfachte und erweiterte Theorie der Randschichtgleichrichter. (Mitteilung aus der Zentralabteilung der Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt.) Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 27. September 1941)	539
Georg Wendt , Bildfehler bei Ablenkung eines Kathodenstrahlbündels in zwei gekreuzten Ablenkkfeldern. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1941)	593
R. Seellger , Zur Theorie der Elektronen-Plasmaschwingungen. (Eingegangen am 21. November 1941)	618
Kurt Artmann , Zur Theorie der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen. Teil I: Anschauliche Betrachtungen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Oktober 1941)	624

11. und 12. Heft.

(Abgeschlossen am 25. Februar 1942.)

Kurt Artmann , Zur Theorie der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen. Teil II: Berechnung der Dellengestalt bei diskontinuierlichem Potentialverlauf. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Oktober 1941)	659
R. Suhrmann und F.-W. Dehmelt , Über die Änderung der glühelektrischen und lichtelektrischen Emissionskonstanten von Silberoxyd-Caesium-Kathoden während der Aktivierung. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1941)	677
A. Becker , Zur Kenntnis des Selenphotoelements. V. Einwirkung von α -Strahlen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1941)	695
H. Boersch , Der Einfluß von Kristallgitter-Interferenzen auf die Abbildung im Elektronenmikroskop. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1941)	706
E. Gotthardt , Zur räumlichen Ausmessung von Objekten mit dem Elektronenmikroskop. (Aus dem Institut für Photogrammetrie an der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Dezember 1941)	714
N. Karabascheff , Zur Einwanderung von Elektronen in Alkalihalogenidkristalle. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. November 1941)	718
W. Glaser , Bemerkung zu der Arbeit „Bose-Einstein statistic and degeneracy“ von D. S. Kothari und B. N. Singh	727
Autorenregister	728

Grundsätzliches zu einigen Beobachtungen an supraleitenden Hohlkörpern.

Von Karl Michael Koch.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1941.)

Berechnet man unter der Annahme einer homogenen Magnetisierung ($\mu = 0$) die innere Feldstärke in der Wandung einer supraleitenden Hohlkugel, so ergibt sich, daß schon bei sehr kleinen primären Feldstärken an den Polen die Zerstörung des Supraleitzustandes stattfinden muß, so daß also in der Nähe des Übergangszustandes nur mehr eine solche Verteilung der Mikrobereiche stabil ist, bei der lediglich ein schmaler Ring am Äquator voll supraleitend ist. Die von Meissner und Heidenreich an einem supraleitenden Hohlzylinder beobachteten Erscheinungen werden mit den Messungen, die Shalnikov an supraleitenden Hohlkugeln angestellt hat, verglichen und es wird festgestellt, daß sie tatsächlich durch die theoretisch zu erwartende Verteilung der Mikrobereiche erklärt werden. Zu diesen Erscheinungen gehört ein beim Abschalten des Magnetfeldes induzierter Dauerstrom in der Äquatorzone. Wird nun das Feld wieder eingeschaltet, so stellt sich nach einem kurzen Übergang wieder der Oberflächenstrom ein, der das äußere Feld vollkommen abschirmt — der Abschaltstrom wird gänzlich ausgelöscht. Da dieses Verhalten von der Form des Versuchskörpers abhängt und durch Verletzungen der Oberfläche beeinflusst wird, gelangen wir zu der Annahme, daß dem Auftreten des makroskopischen Abschirmstroms eine strukturelle Umlagerung vorausgehe, die durch Oberflächenkräfte bestimmt wird. Die Zerstörung des Makrostromes durch das Magnetfeld wird als eine rein mechanische Zerstörung der Oberfläche durch den elektrodynamischen Druck des Feldes auf die stromdurchflossene Oberfläche aufzufassen versucht. In einer nächsten Arbeit soll gezeigt werden, daß damit die Grundlagen zu einer neuen Theorie der Supraleitung gegeben sind, bei der nicht Elektronenbahnen und -zustände, sondern strukturelle Bedingungen (in einem etwas bildhaften Sinn des Wortes) das Entscheidende sind.

Vor einiger Zeit wurde in dieser Zeitschrift ein Versuch zur Deutung des Meissner-Ochsenfeld-Effektes entwickelt [1], der auf folgendem Grundgedanken beruht. Kühlt man einen im konstanten Magnetfeld befindlichen Versuchskörper ab, um ihn in den supraleitenden Zustand zu überführen, so tritt notwendigerweise ein von innen nach außen gerichteter Wärmestrom auf. Da dieser in der Hauptsache senkrecht zum Magnetfeld fließt, muß er mit einem Ettingshausen-Nernst-Effekt, d. h. mit einer Ablenkung des jeden Wärmestrom begleitenden elektrischen Stromes, verknüpft sein, und hieraus läßt sich der Abschirmeffekt erklären. Es muß hier vermerkt werden, daß die Elektronentheorie zwar imstande ist, die Tatsache des Nernst-Effektes und seine ungefähre Größe aus einfachen Grundannahmen abzuleiten, daß aber in diesen Grundannahmen selber Unklarheiten höchst prinzipieller Natur stecken. Vor allem ist die Art, wie die elektrischen und

thermischen Vorgänge verknüpft werden, sicher viel zu einfach und schematisch¹⁾. Dies führt besonders dann zu Unstimmigkeiten, wenn man versucht, die Wechselbeziehungen der galvano- und thermomagnetischen Effekte zu erfassen. Man versteht, daß gerade dieser Umstand ein restloses Durchdenken des Zusammenhangs zwischen dem Nernst-Effekt und dem Abschirmeffekt der Supraleiter unmöglich macht, denn das Wesentlichste des Supraleitzustandes ist ja die vorläufig so unerklärliche Entkopplung der thermischen und elektrischen Vorgänge. Diese Unbestimmtheit wirkt sich, wenn man gerecht sein will, ebenso sehr zugunsten meines Deutungsversuches aus, wie zum Gegenteil.

Viel größeres Gewicht, als den Einwänden, die vom Standpunkt der Elektronentheorie aus erhoben werden können, schien mir von Anfang an dem Einwand zuzukommen, daß Störungen im Ablauf des Meissner-Effektes auftreten müßten, wenn das Temperaturgefälle nicht mehr die angenommene zentrische Symmetrie aufweist. Gegen diese Folgerung aus dem „Deutungsversuch“ sprach, daß nach den Versuchen von Meissner und Heidenreich [2] derselbe Endzustand auftritt, wenn man einen Hohlzylinder von außen oder von innen kühlt. Überdies zeigten sich bei diesen Versuchen noch folgende, gleichfalls schwer deutbare Erscheinungen: 1. war die im Außenraum beobachtete Feldverdrängung nicht so groß, als für $\mu = 0$ berechnet worden war. 2. Im Hohlraum blieb gegen alles Erwarten ein sogar etwas verstärktes Feld zurück. 3. Beim Abschalten des primären Feldes blieb ein recht beträchtliches remanentes Feld erhalten. — Rein gefühlsmäßig schien es nun möglich, diese Erscheinungen dadurch aufzuklären, daß man annahm, der Meissner-Ochsenfeld-Effekt spiele sich nicht im Versuchskörper als Ganzes, sondern in mikroskopischen Bereichen ab, die dann möglicherweise miteinander verschmelzen. Dann käme es nämlich zunächst einmal nur auf das Temperaturgefälle am Rande dieser Bereiche und nicht im Versuchskörper als Ganzes ab. Aber auch diese Vorstellung konnte noch verbessert werden, und zwar unter Berücksichtigung einer Variante des Meissner-Effektes, die auf den ersten Blick eine neuerliche, unangenehme Belastung unseres elektronenphysikalischen Deutungsversuches darstellt. Der Abschirmeffekt tritt nämlich auch bei scheinbar

¹⁾ Legt man die Formeln der Lorentz-Sommerfeldschen Elektronentheorie wörtlich aus, so ergibt sich beispielsweise, daß man jederzeit einen elektrischen Strom durch ein Temperaturgefälle und umgekehrt einen Wärmestrom durch ein elektrisches Feld verhindern kann. Die weitere Entwicklung der Theorie zeigt dann, daß dieser Satz wohl unter ganz bestimmten, einschränkenden Voraussetzungen gültig ist, wogegen seine Allgemeingültigkeit der elementarsten Erfahrung widerspricht.

konstanter Temperatur auf, wenn das Magnetfeld von einem Wert von H , der oberhalb des für diese Temperatur geltenden Schwellenwertes H_s liegt, auf einen Wert unterhalb H_s abnimmt. Hier würde also die Wärmeströmung, die den Nernst-Effekt und mit ihm den Abschirmstrom auslösen soll, überhaupt wegfallen. Dies ist nun freilich unrichtig, denn die Umwandlung im Magnetfeld ist bekanntlich mit einer *Umwandlungswärme* verknüpft. Sie kann also nur stattfinden, wenn diese Wärmemenge abgeleitet wird, und damit haben wir wieder die geforderte Wärmebewegung von innen nach außen. Später wird sich allerdings zeigen, daß das Phänomen der Umwandlungswärme ein Teil des fundamentalen Problems der Kopplung der thermischen und elektrischen Vorgänge ist, und daß von diesem Gesichtspunkt aus gesehen der Unterschied der beiden Varianten des Meissner-Ochsenfeld-Effektes verschwindet.

Es kommt also in erster Linie darauf an, zu beweisen, daß der Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand tatsächlich in derartigen mikroskopischen Bereichen stattfindet. Dieser Nachweis ist nun eigentlich schon durch Messungen geliefert, welche de Haas, Guinau und Jonker [3] an einer Kugel ausgeführt haben. Zum besseren Verständnis der weiteren Untersuchungen sollen diese Messungen im *ersten* Abschnitt kurz besprochen werden. Die Beweiskraft unserer Überlegungen wird wesentlich gestärkt, wenn es gelingt, auch die übrigen Erscheinungen, die Meissner an dem Hohlzylinder beobachtet hat, durch die Annahme der Mikrobereiche aufzuklären. Dies wird aber um vieles leichter, wenn man zuerst an Stelle des Hohlzylinders eine Hohlkugel betrachtet. Im *zweiten* Abschnitt wird das Problem der homogen magnetisierten Hohlkugel einer kurzen theoretischen Behandlung unterzogen, die dabei erhaltenen Resultate sind qualitativ auch auf den Hohlzylinder zu übertragen. Im *dritten* Abschnitt werden sodann Messungen besprochen, die Shalnikov [4] an einer Hohlkugel ausgeführt hat. Sie bestätigen die theoretischen Überlegungen des zweiten Abschnitts und damit die Behauptung, daß die von Meissner und Heidenreich gemachten Beobachtungen aus dem Auftreten supraleitender Mikrobereiche zu erklären sind. Darüber hinaus ergibt sich als unerwartetes Nebenergebnis eine Einsicht in das Kräftespiel, das für die Bildung von Mikrobereichen oder deren Verschmelzung verantwortlich ist. In einer weiteren Arbeit hoffe ich zeigen zu können, daß damit der Weg zu einer neuen Theorie des Supraleitphänomens angebahnt ist, die ihren Schwerpunkt in strukturellen Gesetzmäßigkeiten hat und sich damit in diametralen Gegensatz zu allen rein elektronenphysikalischen Theorien stellt. Damit erfährt aber auch die Theorie des Meissner-Ochsenfeld-

Effektes eine prinzipielle Umgestaltung, die allen Einwänden begegnet, die man gegen die provisorische Theorie erheben konnte.

I. Die Messungen von de Haas.

Das Feld im Inneren und in der Umgebung einer Vollkugel vom Radius a , die sich in einem homogenen Magnetfeld H_e befindet, berechnet man am einfachsten mittels der Zusatzpotentiale

$$\begin{aligned} V_I &= C_I r \cos \vartheta \quad \text{für das Feld im Inneren,} \\ V_{II} &= \frac{C_2}{r^2} \cos \vartheta \quad \text{für das Feld im Außenraum.} \end{aligned}$$

Aus den Grenzbedingungen erhält man

$$C_I = \frac{\mu - 1}{\mu + 2} H_e, \quad C_2 = \frac{\mu - 1}{\mu + 2} a^3 H_e. \quad (1)$$

Und daraus für die Feldstärke im Inneren, d. i. die Feldstärke, die man in einer langgestreckten Bohrung von kleinem Querschnitt, parallel zum primären Feld, mißt:

$$H_i = H_e - C_I = \frac{\mu}{\mu + 2} H_e. \quad (2)$$

Am Äquator, wo innere und äußere Feldstärke parallel sind, muß wegen der Stetigkeit der Tangentialkomponenten auch die äußere Feldstärke den Wert (2) haben. In dem besonderen Fall eines Stoffes von der Permeabilität Null (absoluter Diamagnetismus) wird

$$H_i = \frac{3}{2} H_e. \quad (3)$$

Die außen am Äquator gemessene Feldstärke muß nach dem soeben Gesagten denselben Wert haben.

Vergleichen wir damit die Messungen (Fig. 1), die de Haas, Guinau und Jonker an einer supraleitenden Kugel aus Zinn ausgeführt haben. Man sieht, daß die Feldstärke am Äquator bis zu einem bestimmten Wert von H_e tatsächlich $\frac{3}{2} H_e$ ist. Dagegen wird in einer axialen Bohrung die Feldstärke Null gemessen. Dieser Befund kann nur durch einen makroskopischen Strom, der an der Oberfläche der Kugel fließt und das primäre Feld im Inneren aufhebt, erklärt werden. Wir messen dabei in der Bohrung sozusagen die Induktion \mathfrak{B} , die bei einer Mikromagnetisierung der unmittelbaren Messung unzugänglich wäre. In dem Augenblick, wo die Feldstärke am Äquator den Schwellenwert H_s erreicht, also bei $H_e = \frac{2}{3} H_s$, springt H_i

fast ohne Übergang auf den gleichen Wert. Wir sind also gezwungen anzunehmen, daß bei Überschreitung des Schwellenwertes am Äquator der makroskopische Abschirmstrom sich in Mikroströme aufspaltet. Der Verlauf der Dinge bei weiterer Steigung der Feldstärke ist dann leicht zu verstehen. Das Zusammenfallen der Feldstärkenwerte am Äquator und in der Bohrung beweist, daß die Verteilung der Mikrobereiche eine gleichmäßige bleibt. Das quantitative Verhältnis der supra- zu den normalleitenden Bereichen muß sich mit wachsendem H_e derartig zugunsten der normalleitenden verschieben, daß der Durchschnittswert der Permeabilität stetig von 0 zu 1 übergeht. So wird es möglich, daß die Feldstärke an der Peripherie der supraleitenden Bereiche, die stets der am Äquator gemessenen gleichkommt, den Schwellenwert während des ganzen Übergangsprozesses nicht überschreitet.

Die weiteren Versuche von de Haas und seinen Mitarbeitern beweisen, daß die gleichen Erscheinungen auch dann auftreten, wenn der Übergang durch Erhöhung der Temperatur bei konstantem Magnetfeld bewerkstelligt wird. Sobald die Temperatur erreicht wird, für welche der konstante Wert des Magnetfeldes den Schwellenwert bedeutet, zerfällt der makroskopische Abschirmstrom in mikroskopische Ströme.

Die Kurven, die die Leidener Forscher für die Umkehrung des Vorganges, also Wiederherstellung der Supraleitung durch Verminderung der Feldstärke oder der Temperatur, erhalten haben, weisen einige Abweichungen vom Verlauf der Fig. 1 auf. Es scheint, daß diese durch Sekundärvorgänge verursacht werden, wie wir sie später an der Hohlkugel beobachten werden, und die durch die mechanischen Verhältnisse bedingt sind. An einer aus einem Einkristall hergestellten Kugel erhielt Shalnikov bei abnehmender Feldstärke genau dieselbe Kurve, wie bei zunehmender. Die Wiederherstellung der Supraleitung setzt also mit der Bildung von Mikrobereichen ein, deren Anzahl allmählich zunimmt, bis die Permeabilität Null erreicht ist. Leider hat Shalnikov keine Messungen in einer Bohrung ausgeführt, so daß nicht feststeht, ob die Mikrobereiche schließlich verschmelzen oder nicht. Nach den Feststellungen, die wir an den Beobachtungen bei der Hohlkugel machen werden, ist allerdings anzunehmen, daß sie es tun.

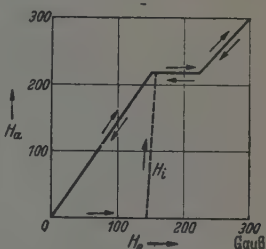


Fig. 1. Die vollausgezogene Linie gibt den Verlauf der Feldstärke am Äquator einer Vollkugel. Die strichlierte Linie stellt die Feldstärke in einer axialen Bohrung dar.

An der Tatsache, daß bei niedrigen Feldstärken ein Makrostrom vorhanden ist, während oberhalb einer bestimmten Feldstärke nur mehr mikroskopische Ströme bestehen, kann nach den Versuchen von de Haas und Shalnikov kaum mehr gezweifelt werden. Dagegen bleiben folgende Fragen, die sicher Wesentliches betreffen, vorläufig noch offen. 1. Warum ist für den Übergang gerade *die* Feldstärke, die am Äquator herrscht, ausschlaggebend? Man kann hier nur schwer den Gedanken abweisen, daß es sich um ein Verhalten handelt, das dem gewisser unterkühlter Gläser, die bei der geringsten Verletzung ihrer Oberfläche in unzählige Bruchstücke zerspringen, irgendwie analog ist. 2. Erfolgt der Übergang in den einzelnen Stufen stetig oder eher so, daß bei jeder schrittweisen Erhöhung der Feldstärke zuerst die gesamte Supraleitung zerstört wird und nun ein Hin- und Herpendeln stattfindet, bis die das Gleichgewicht ermöglichende Verteilung sozusagen durch Zufall erreicht wird? 3. Kann auf Grund des bisherigen Tatsachenmaterials über Gestalt und Größe der Mikrobereiche etwas gesagt werden?

Die erste Frage trifft einen Kernpunkt des Problems, zu ihrer Beantwortung werden — wie ich hoffe — die Ergebnisse dieser Arbeit Entscheidendes beitragen. Im Gegensatz hierzu wird die zweite Frage, der keine so unmittelbare Bedeutung zukommt, wohl nur durch neue Messungen, bei denen auch der zeitliche Verlauf des Umwandlungsvorgangs ins Auge gefaßt wird, der Beantwortung zugeführt werden können. Zur dritten Frage läßt sich zunächst das eine sagen, daß unter Umständen eine untere Grenze für die Größe der Mikrobereiche angegeben werden kann. Dann nämlich, wenn wir annehmen, daß der Mechanismus der Entstehung des Abschirmstromes derselbe ist, wie der bei der Erklärung des atomaren Diamagnetismus angenommene. Im zweiten Teil dieser Arbeit soll diese Annahme ihre gründliche Rechtfertigung finden. Dann können wir aber die Formel von Langevin anwenden, die in etwas vereinfachter Form (vgl. R. Becker, Theorie der Elektr. II, S. 158) so aussieht:

$$\chi = -1,43 \cdot 10^{10} a^2. \quad (4)$$

χ ist die auf die Masseneinheit bezogene Suszeptibilität, a der Radius der Elektronenbahnen. Dabei ist vorausgesetzt, daß alle Atomelektronen sich an den Abschirmströmen beteiligen, also gleichsam an die Peripherie des Bereiches wandern und dort ihre Larmor-Bewegung ausführen. Soll $\chi = -1/4 \pi \sim -0,1$ werden, so liefert Gleichung (4) als untere Grenze für die Radien der Elektronenbahnen, mithin der Bereiche, 10^{-6} cm. Diese Grenze rückt hinauf, wenn — was der Wahrscheinlichkeit näherkommt —

nur ein Teil der Atomelektronen an der Peripherie des Bereiches zu finden ist. Noch ein zweiter Umstand bedingt, daß Formel (4) korrigiert werden muß und für a ein größerer Wert anzunehmen ist. Die vollständige Bewegungsgleichung eines Stromes, der von n Elektronen getragen wird, lautet nämlich

$$\left(L + \frac{mc^2}{ne^2}\right) \frac{dJ}{dt} = E.$$

Bei atomaren Problemen, wo n sehr klein ist, überwiegt das Trägheitsglied mc^2/ne^2 , die Selbstinduktion kann vernachlässigt werden. Das trifft für die Ableitung der Langevinschen Formel zu. Bei Makroströmen, wo n sehr groß ist, verschwindet das Trägheitsglied gegenüber der Selbstinduktion. Bei unseren Mikrobereichen wird es dagegen erforderlich sein, beide Glieder zu berücksichtigen.

Nun hat Shoenberg [5] an kolloidalen Quecksilberkügelchen, die einen Durchmesser von 10^{-4} bis zu 10^{-5} cm aufwiesen, eine fortschreitende Abnahme des Diamagnetismus feststellen können. Er hat dies zwar als Bestätigung gewisser Folgerungen der Londonschen Theorie angesehen. Man wird aber ebensogut die Auffassung vertreten können, daß mit diesen Beobachtungen die Annahme bekräftigt wird, die den vorstehenden Überlegungen zugrunde liegt. Im übrigen bestehen gewisse, wenn auch nur formale Beziehungen zwischen der Londonschen Theorie und der These, daß der Mikrobereich wie ein diamagnetisches Riesenatom zu behandeln sei. Es ist deshalb vielleicht kein so unüberbrückbarer Widerspruch, wenn die Shoenbergschen Resultate als Bestätigung beider Theorien reklamiert werden.

Schließlich läßt sich auch zur Frage nach der Gestalt der Mikrobereiche auf Grund von Messungen, die Schubnikov und Nachutin [6] ausgeführt haben, eine teilweise Antwort geben. Diese beiden Forscher haben nämlich gezeigt, daß eine supraleitende Kugel, die sich in einem Magnetfeld befindet, bei Überschreitung der kritischen Feldstärke in axialer Richtung bis zur vollständigen Zerstörung des Diamagnetismus supraleitend bleibt, wogegen längs des Äquators die Supraleitung sofort mit der Überschreitung des kritischen Wertes aussetzt. Dieser Sachverhalt spricht mit großer Sicherheit dafür, daß die beim Einsetzen des Übergangsvorgangs entstehenden Mikrobereiche in der Richtung der Kraftlinien zusammenhängend bleiben, in der dazu senkrechten Richtung dagegen durch normalleitende Zwischenräume getrennt sind. Wir kommen auf diesen Befund weiter unten noch einmal zurück.

H. Hohlkugel im magnetischen Feld.

Zur Bestimmung des Verhaltens einer paramagnetischen Hohlkugel im homogenen Magnetfeld hat Gans [7] folgende Ansätze gegeben (Fig. 2):

$$V_I = C_1 r \cos \vartheta, \quad V_{II} = C_2 r \cos \vartheta + \frac{C_3}{r^2} \cos \vartheta, \quad V_{III} = \frac{C_4}{r^2} \cos \vartheta \dots \quad (5)$$

Es ist vielleicht der Mühe wert, sich in Kürze den physikalischen Inhalt dieser Ansätze klarzumachen. Daß die Hohlkugel nach außen wie ein

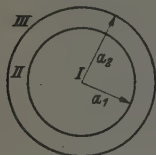


Fig. 2.

Dipol wirkt, dessen Moment allerdings gegenüber dem der Vollkugel etwas vermindert ist, bedarf wohl keiner Erklärung. Mehr Aufmerksamkeit erfordert der Ansatz für das Zusatzpotential in der Wandung, V_{II} . Sein erstes Glied entspricht der homogenen Magnetisierung einer Vollkugel. Denken wir uns aus einer solchen einen Hohlraum in Gestalt einer konzentrischen Kugel herausgenommen, so ist leicht zu verstehen, daß der

Wegfall der von der Magnetisierung dieser Kugel ausgehenden Kraftlinien so ausgedrückt werden kann, als wäre anstatt des Hohlraumes in die Vollkugel vom Radius a_2 und mit der Suszeptibilität κ eine Kugel vom Radius a_1 und mit der Suszeptibilität $-\kappa'$ eingelagert, die im Raume II wie ein Dipol wirkt. Das ist der Sinn des zweiten Gliedes von V_{II} , und tatsächlich erweist es sich, daß C_3 negativ wird. Im Hohlraum liefert die Überlagerung der entgegengesetzten Magnetisierungen ein homogenes Feld¹⁾. Nachstehend sind die vier Konstanten von (5) ausgerechnet:

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= \frac{H_e}{1 + \frac{9}{2} \frac{\mu}{(\mu-1)^2} \frac{a_2^3 - a_1^3}{a_2^3}}, \\ C_2 &= \frac{(\mu-1) [(2\mu+1)a_2^3 - 2(\mu-1)a_1^3]}{(\mu+2)(2\mu+1)a_2^3 - 2(\mu-1)^2 a_1^3} \cdot H_e, \\ C_3 &= - \frac{3(\mu-1)a_1^3 a_2^3 H_e}{(\mu+2)(2\mu+1)a_2^3 - 2(\mu-1)^2 a_1^3}, \\ C_4 &= \frac{a_2^3(\mu-1)(2\mu+1)[a_2^3 - a_1^3] \cdot H_e}{(\mu+2)(2\mu+1)(a_2^3 - a_1^3) + 9\mu a_1^3}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Für die hohen Werte von μ , wie sie bei den Ferromagnetika auftreten, kann man in den Formeln (6) ohne besondere Ungenauigkeit $\mu = \infty$

¹⁾ In Übereinstimmung mit dieser Interpretation findet man, daß

$$C_1 = \frac{C_3}{a_1^3} + C_2, \quad C_4 = C_3 + a_2^3 C_2$$

ist. Das Feld im Außenraum sowie im Hohlraum ist also tatsächlich durch die Überlagerung der Felder der beiden Kugeln von entgegengesetzter Magnetisierung gegeben.

setzen und erhält dann z. B. für C_1 den Wert H_e , d. h. das resultierende Feld im Hohlraum wird Null; der gesamte Kraftfluß wird von der Wandung aufgenommen. Das ist der triviale, schon längst bekannte Abschirmeffekt des Eisens, mit seinem Auftreten sind die Ansätze (5) zumindest qualitativ bestätigt.

Setzt man in die Formeln (6) den Wert für μ ein, der dem absoluten Diamagnetismus entspricht, also $\mu = 0$, so erhält man ein recht überraschendes Ergebnis. C_4 , das die Wirkung der Hohlkugel nach außen bestimmt, wird

$$C_4 = -a_2^3 \cdot H_e.$$

Das ist aber genau derselbe Wert, den wir aus der entsprechenden Formel (1) für die Vollkugel erhalten, wenn wir $\mu = 0$ setzen. C_1 hingegen wird wie bei der ferromagnetischen Hohlkugel gleich H_e , das resultierende Feld im Hohlraum somit Null. Dieses Ergebnis hat die Konsequenz, daß man weder durch Messungen am Äquator einer supraleitenden Hohlkugel, noch durch solche im Hohlraum entscheiden kann, ob eine Mikromagnetisierung oder ein makroskopischer Abschirmstrom vorliegt. Bei dickwandigen Hohlkugeln könnte man Bohrungen in der Wandung anbringen und hier die Feldstärke messen. Wir werden aber gleich sehen, daß auf Grund weitergehender Überlegungen doch eine Entscheidung auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials möglich ist.

Während nämlich bei der Vollkugel die innere Feldstärke überall konstant, und zwar gleich der am Äquator gemessenen äußeren Feldstärke ist, so daß bei einer Steigerung der Feldstärke alle Mikrobereiche in gleichem Maße der Zerstörung unterliegen, die Verteilung somit während des ganzen Übergangsprozesses homogen bleibt, treten bei der Hohlkugel wesentlich kompliziertere Verhältnisse auf. Wegen

$$H_i = H_e - \text{grad } V_{\Pi}$$

erhält man aus (5)

$$H_{i,r} = \left(H_e - C_2 + \frac{2C_3}{r^3} \right) \cos \vartheta,$$

$$H_{i,\vartheta} = - \left(H_e - C_2 - \frac{C_3}{r^3} \right) \sin \vartheta.$$

Für C_2 und C_3 ergibt sich aus (6), wenn man $\mu = 0$ setzt,

$$C_2 = -\frac{H_e}{2} - \frac{3a_1^3}{2(a_2^3 - a_1^3)} H_e; \quad C_3 = \frac{3a_1^3 a_2^3}{2(a_2^3 - a_1^3)} H_e.$$

Dies liefert nach kurzer Rechnung für $H_{i,\vartheta}$ an der äußeren Begrenzungsfläche ($r = a_2$)

$$H_{i,\vartheta} = -\frac{3}{2} H_e \sin \vartheta. \quad (7)$$

(Da ϑ von der Richtung des primären Feldes weg gezählt wird, bedeutet das Minuszeichen, daß H_ϑ die Richtung von H_e hat.) Für die innere Begrenzungsfläche ($r = a_1$) bekommen wir

$$H_{i,\vartheta} = 0. \quad (7a)$$

Es ist eine Kontrolle der bisherigen Rechnungen, daß (7) und (7a) die Forderung nach der Stetigkeit der Tangentialkomponenten von H erfüllen. H_ϑ hat somit am Äquator den maximalen Wert $\frac{3}{2} H_e$, der mit dem für die Vollkugel übereinstimmt; gegen die Pole zu nimmt H_ϑ ab.

Für die r -Komponente bekommen wir die Ausdrücke

$$H_{i,r} = \left(1 + \frac{9a_1^3}{2(a_2^3 - a_1^3)}\right) H_e \cos \vartheta; \quad H_{i,r} = \left(1 + \frac{3(a_1^3 + 2a_2^3)}{2(a_2^3 - a_1^3)}\right) H_e \cos \vartheta. \quad (8)$$

für $r = a_2$ für $r = a_1$

Der Unterschied zwischen der äußeren und inneren Begrenzungsfläche ist hier nicht sehr bedeutend. Dagegen sieht man sofort, daß diese Komponente für ϑ -Werte, die nur um einiges von $\pi/2$ verschieden sind, die Feldstärke am Äquator ganz beträchtlich überschreitet. Nimmt man beispielsweise an, daß die Hohlkugel einen Außenradius von 10 mm und eine Wandstärke von 1 mm hat, so liefern die Formeln (8) an den Polen eine mittlere Feldstärke, die das 16fache der äußeren Feldstärke ist. Eine derartige Verteilung von Mikrobereichen kann also nur bei sehr kleinen Feldstärken stabil sein, bei höheren Feldstärken erfolgt die Zerstörung der Mikrobereiche an den Polen in wesentlich rascherem Tempo als am Äquator, und zwar soweit, bis in der ganzen Wandung dasselbe H_i hergestellt ist. Die Dichte der Mikrobereiche und mit ihr der Diamagnetismus nimmt dann vom Äquator gegen die Pole stetig ab. Eine nur einigermaßen exakte Berechnung dieses Zustandes dürfte recht schwierig sein. Wir werden uns vorderhand damit begnügen, diese Überlegungen wenigstens qualitativ mit den Messungen zu vergleichen.

III. Shalnikovs Messungen an Hohlkugeln.

a) Shalnikov verwendete zu seinen Messungen zwei Hohlkugeln aus Zinn, die eine mit 13,93 mm Durchmesser und 0,22 mm Wandstärke, bei der zweiten waren die entsprechenden Maße 18,98 und 0,31 mm. Die Wandstärke war also im Verhältnis zum Radius noch kleiner, als oben an-

genommen wurde. Mit Hilfe eines in mehreren Windungen herumgeführten Wismutdrahtes wurde die Feldstärke am Äquator sowie am 60. Parallelkreis ($\vartheta = 30^\circ$) gemessen. Fig. 3 zeigt den Verlauf der Feldstärke am Äquator (H_a) bei zu- und abnehmender primärer Feldstärke H_e . Von $H_e = 0$ beginnend steigt die Kurve zunächst genau so wie bei der Vollkugel geradlinig, mit der Steigung $3/2$, an. Erst knapp vor $H_e = 2/3 H_s$ zeigt sich, abweichend von dem Verlauf bei der Vollkugel, eine Krümmung der Kurve, dann aber wieder das für den Übergangszustand charakteristische waagerechte Stück. Da wir nach dem im II. Abschnitt Ausgeführten eine homogene Mikromagnetisierung bei den höheren Feldstärken ausschließen müssen, kann der Kurvenverlauf von 0 bis A nur durch Annahme eines makroskopischen Abschirmstromes erklärt werden. Sobald aber dieser Makrostrom durch Überschreitung der kritischen Feldstärke zerstört wird, muß sich eine Verteilung der Mikrobereiche einstellen, wie sie vorhin besprochen wurde. Damit hängt zweifellos das gekrümmte Stück der Kurve bei A irgendwie zusammen.

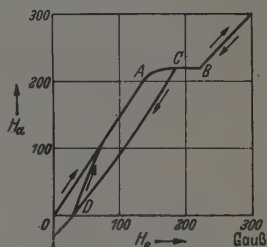


Fig. 3. Hohlkugel mit 0,31 mm Wandstärke und 18,98 mm Durchmesser. $OACB$ ist die Kurve, die man beim erstmaligen Einschalten des Feldes erhält. BCD gibt den Verlauf bei abnehmendem, $DACB$ beim Wiedereinschalten von H_e .

Diese Auffassung wird durch die Messungen bei $\vartheta = 30^\circ$ weitgehend bestätigt (Fig. 4). Was wir hier messen, ist nur die ϑ -Komponente, denn die radiale Komponente muß im Außenraum wegen der Stetigkeit von B_n am gesamten Umfang Null sein. Aus der Formel (7) ergibt sich für $\vartheta = 30^\circ$

$$H_{\vartheta} = -\frac{3}{4} H_e.$$

Tatsächlich verläuft die Kurve in Fig. 4 zu Anfang genau mit der Steigung $3/4$. Fast gleichzeitig mit dem Beginn der Krümmung auf der Kurve für H_a zeigt die Kurve für H_{30} einen plötzlichen Abfall, um dann allmählich in die Kurve des normalleitenden Zustandes ($H = H_e$) überzugehen. Es ist so, als ob der Meßpunkt zu einem kleineren Wert von ϑ , näher zum Pol, hinaufgerückt wäre. Die gleiche Änderung ist aber auch dann zu erwarten, wenn der supraleitende Teil zusammengeschrunpft ist. Fig. 5 deutet den ungefähren Kraftlinienverlauf für eine Hohlkugel an, deren Äquatorzone supraleitend ist, während der übrige Teil als normalleitend aufgefaßt werden kann. An der Stelle S, an der die Kraftlinien vor dem diamagnetischen

Äquatorwulst zurückzuweichen beginnen, ist analog dem Pol der Kugel eine Schwächung der Feldstärke zu beobachten. Der Abfall der Kurve in Fig. 4 ist also darauf zurückzuführen, daß der Meßpunkt am 60. Parallelkreis in der Nähe des Punktes S liegt. Es müßte sonach möglich sein, aus systematischen Messungen an weiteren Parallelkreisen die Verteilung des supraleitenden Gebietes im Übergangsprozeß zu ermitteln.

b) Nun werde, von $H_e > H_c$ ausgehend, der Supraleitzustand durch Verminderung der primären Feldstärke wiederhergestellt. Wir erhalten dann die Kurve BCD (Fig. 3). Nur ein Teilstück weit, bis zum Punkte C , folgt sie der Kurve für ansteigendes H . Dann fällt sie fast geradlinig ab, um im Punkte D die Abszissenachse zu erreichen, d. h. die Feldstärke am

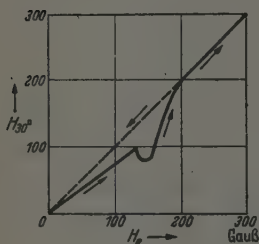


Fig. 4. Verlauf der Feldstärke am 60. Parallelkreis beim erstmaligen Ein- und Abschalten des Feldes. Beim Wiedereinschalten ist der Anstieg flacher, so daß die Einsackung umgangen wird.

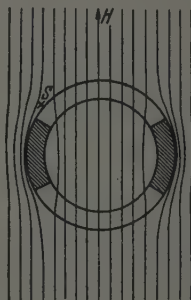


Fig. 5. Die Figur zeigt den ungefähren Kraftlinienverlauf in und um die Hohlkugel vor dem Einsetzen des Dauerstromes. Der schraffierte Teil hat ein durch Mikrobereiche bedingtes $\mu = 0$.

Äquator wird Null, noch ehe $H_e = 0$ wird. Das ist aber nur möglich, wenn sich dem ursprünglichen diamagnetischen Moment ein *paramagnetisches* überlagert. Bedauerlicherweise hat Shalnikov die Messungen nicht bis $H_e = 0$ fortgesetzt, es ist aber nicht zu bezweifeln, daß er dann ein negatives H_a , entsprechend einem remanenten paramagnetischen Moment, erhalten hätte.

Über die Deutung dieses Verhaltens kann kaum Unklarheit bestehen. Sobald $H_e = H_c$ unterschritten wird, beginnt die Bildung von Mikrobereichen, die sich infolge des Meissner-Effektes mit Abschirmströmen umgeben. Solange der Durchschnittswert der Permeabilität nicht sehr von 1 abweicht, ist die Verteilung der Bereiche eine homogene, dieses erste Stück der Kurve wird also nur wenig von dem an der Vollkugel beobachteten abweichen. Mit fortschreitender Verdichtung der Suprabereiche steigt aber

die Feldstärke an den Polen stärker an als am Äquator, es wird sich somit die Verteilung einstellen müssen, die am Ende des II. Abschnittes beschrieben wurde. Schließlich haben wir in einer schmalen Zone zu beiden Seiten des Äquators den vollen Supraleitzustand, der gegen die Pole zu in den Normalleitzustand übergeht. Das Moment der Hohlkugel kann in diesem Zustand nur ein Teil des Moments der Vollkugel sein, die Feldstärke am Äquator demgemäß zwar größer als H_e , aber kleiner als $\frac{3}{2}H_e$. Die Feldstärke im Hohlraum wird sich nur wenig von der primären unterscheiden, da ja der Kraftfluß durch die Polkappen fast gar nicht behindert wird. In Äquatornähe wird das Zurückweichen der Kraftlinien vor dem supraleitenden Ring sogar eine gewisse Verstärkung von H im Hohlraum bedingen. Allerdings hat Shalnikov die Feldstärke im Hohlraum nicht gemessen, wir können hier aber die Messungen von Meissner und Heidenreich zum Vergleich heranziehen. Daß bei diesen ein Hohlzylinder mit zum Feld senkrechter Achse verwendet wurde, ändert die Verhältnisse nur im Quantitativen, qualitativ kann jedoch die Figur 5 ebensogut als Querschnitt durch den Hohlzylinder, als durch die Hohlkugel aufgefaßt werden. Die experimentellen Befunde Meissners weichen von dieser Figur nur in solchen Zügen ab, die für die vorliegenden Untersuchungen nebensächlich sind, bestätigen aber das Wesentliche, nämlich die Verstärkung des Feldes im Hohlraum und die verminderte Störung des Feldverlaufes im Außenraum.

Der Verlauf der Kurve vom Punkte C ab ist unschwer zu verstehen, wenn wir annehmen, daß bei diesem Punkt gerade der supraleitende Äquatorgürtel zustande gekommen ist. Dann muß nämlich von hier ab die Induktionswirkung des abnehmenden Magnetfeldes zur Geltung kommen, die sich bis zu diesem Punkt im Ohmschen Widerstand der normalleitenden Zwischenräume totgelaufen hat. Das Gesetz, das den Strom bestimmt, finden wir, wenn wir im Induktionsgesetz

$$L \frac{dJ}{dt} + JR = - \frac{d\Phi}{dt}$$

den Ohmschen Widerstand Null setzen und dann nach der Zeit integrieren

$$L(J - J_0) = -(\Phi - \Phi_0).$$

Zur Zeit $t = 0$ ist die Stromstärke, am Zeitpunkt des Abschaltens der Kraftfluß Null, daher

$$LJ = \Phi_0. \quad (9)$$

Das heißt aber, daß der vom Strom erzeugte magnetische Fluß innerhalb der vom Strom umschlossenen Fläche gerade dem ursprünglichen Fluß

gleichkommt. Stünde dem Induktionsstrom die ganze Kugeloberfläche zur Verfügung, so erhielte die Kugel durch das „Einfrieren“ des Feldes ein leicht zu berechnendes paramagnetisches Moment, das außen am Äquator eine Feldstärke von dem Betrag $-\frac{1}{2} H_0$ liefern müßte, wobei H_0 der Wert der primären Feldstärke im Augenblick der Herstellung des Supraleitzustandes ist. In unserem Falle umfließt der Dauerstrom nur eine schmale, äquatoriale Zone, das magnetische Moment und mit ihm die am Äquator gemessene Feldstärke wird mithin kleiner ausfallen. Verlängern wir die Kurve CD über D hinaus, so kommen wir bei $H_a = 0$ zu $H_a = -25$ Gauß, d. i. annähernd der achte Teil des Wertes von H_a im Punkte C .

Solange wir die Breite der von dem Dauerstrom umflossenen Zone nicht kennen, ist es schwer, den Verlauf seines Magnetfeldes in der Nähe der Polkappen zu beurteilen. Immerhin kann angenommen werden, daß dieses Feld eine starke Streuung aufweist und daß infolgedessen in Polnähe schon das primäre Feld überwiegt. Die Messungen am 60. Parallelkreis (Fig. 4) bestätigen das, die Feldstärke nimmt hier ganz einfach linear mit H_a ab. Dann ist aber zu erwarten, daß sich in diesen Gebieten mit abnehmender Feldstärke gleichfalls der Supraleitzustand ausbildet. Für den Verlauf der Kurve CD haben diese Vorgänge wahrscheinlich nur sekundäre Bedeutung, hier hat das paramagnetische Moment sozusagen einen Vorsprung. Anders ist es beim Wiedereinschalten des Magnetfeldes, wo der diamagnetisch wirkende Induktionsstrom sofort die ganze Kugelfläche zur Verfügung hat.

c) Zum besseren Verständnis der Situation wollen wir die Induktionserscheinungen an einem ringförmigen Leiter betrachten. Dieser werde zunächst durch Abkühlung im konstanten Magnetfeld supraleitend gemacht, und nun das Magnetfeld abgeschaltet. Wir bekommen so einen Dauerstrom, dessen Stärke wir z. B. durch die Ablenkung, die der Ring in einem schwachen Hilfsfeld (senkrecht zum ursprünglichen Feld und zur Ringfläche) erfährt, leicht bestimmen können. Sie erfüllt, wie zu erwarten, die Gleichung (9). Schalten wir sodann das Feld wieder ein, so zeigt sich, daß der beim Einschalten entstehende Induktionsstrom den Ausschaltstrom restlos aufhebt. Derartige Versuche hat Graßmann [8] mit dem Ziel angestellt, einen eventuellen, wenn auch äußerst kleinen Restwiderstand feststellen zu können. Aus der Tatsache, daß selbst nach Ablauf einiger Stunden nach dem Abschaltvorgang noch kein Überwiegen des Einschaltstromes zu beobachten ist, ergibt sich eine oberste Grenze für den „Mikrowiderstand“.

Vergleichen wir mit diesem Befund die Kurve (Fig. 3), die Shalnikov an seiner Hohlkugel beim Wiedereinschalten des Magnetfeldes erhält, so

zeigt diese sofort ein starkes Überwiegen des Einschaltstromes, das so weit geht, daß schließlich die jungfräuliche Kurve OAB wieder erreicht wird. Dieses Verhalten ist zu einem Teil aus dem rein äußerlichen Umstand zu erklären, daß dem Einschaltstrom sofort die ganze Kugeloberfläche zur Verfügung steht, während der Ausschaltstrom zum Großteil auf die schmale Äquatorzone beschränkt war. Immerhin müßte sich das paramagnetische Moment des Ausschaltstromes von dem diamagnetischen des Einschaltstromes subtrahieren, wir hätten somit eine Kurve zu erwarten, die zwischen den Kurven OAB und CD liegt. Es muß sich demnach bei der Hohlkugel in der ersten Phase des Einschaltvorganges, unterstützt durch das Übergewicht des Einschaltstromes, ein zusätzlicher Vorgang abspielen, durch den der Ausschaltstrom vernichtet wird, so daß nur das diamagnetische Moment des Einschaltstromes übrigbleibt. Über die Natur dieses Vorgangs möchte ich versuchsweise folgende Behauptung aufstellen: Infolge der „Vorgeschichte“ des Ausschaltvorganges war die Hohlkugel im Punkte D in einem ziemlich komplizierten Zustand. Dadurch, daß der Einschaltstrom sofort die ganze Oberfläche erfaßt, ist ein wesentlich einfacherer Zustand gegeben und es entwickelt sich jetzt eine regelrechte strukturelle Umlagerung auf diesen Zustand hin. Durch diese strukturelle Umlagerung werden nun, wie ich annehme, die Bahnen des Ausschaltstromes materialiter zerstört. Der supraleitenden Hohlkugel wird damit eine gewisse Tendenz zur Herstellung des makroskopischen Abschirmstromes zugeschrieben, die mit strukturellen Bedingungen zusammenhängen soll. Man sieht sehr leicht, daß beim ringförmigen Körper eine solche Tendenz nicht auftreten kann, weil die geometrischen Verhältnisse der Oberfläche zu kompliziert sind.

Diese, vorläufig etwas nebelhaften Vorstellungen gewinnen an Präzision, wenn man die beiden letzten Versuche von Shalnikov betrachtet. Es handelt sich dabei um Messungen, die angestellt wurden, nachdem die Hohlkugel zuerst (Fig. 6) am Äquator mit einem Loch von 0,75 mm Durchmesser, und dann (Fig. 7) mit einem zum Äquator symmetrischen Schlitz in meridionaler Richtung versehen wurde. An beiden Kurven, besonders deutlich an der zweiten, fällt auf, daß der Verlauf beim Abschalten des Feldes durch die Veränderung der Oberfläche fast unbeeinflußt geblieben ist. Das ist aber nicht so sehr verwunderlich, denn die dem Kurvenstück BC entsprechende Bildung der Mikrobereiche kann ja kaum durch das Loch oder den Schlitz gestört werden. Aber auch der Dauerstrom, der im Punkte C bei abnehmendem Feld einsetzt, kann sich ohne besondere Schwierigkeit um den Schlitz herum schließen, die damit verbundene Verlängerung der Strombahnen wäre nur bei äußerst verfeinerten Messungen nachweisbar.

Im Gegensatz hierzu weisen die Vorgänge, die sich beim erstmaligen Einschalten des Feldes abspielen (Kurve OAB), eine von Fig. 6 zu Fig. 7 deutlich zunehmende Veränderung auf. In Fig. 6 beginnt die Abweichung der Kurve von der Geraden $\frac{3}{2}H_e$ schon bei $H_a = 150$ Gauß (gegenüber 215 Gauß bei der unverletzten Kugel), der Übergang erfolgt von da an stetig, das waagerechte Stück der Fig. 3 ist fast vollständig verschwunden. In Fig. 7 ist das Stück mit der Steigung $\frac{3}{2}$, das dem Makrostrom entspricht, kaum mehr zu sehen, die Übergangskurve verläuft dann ganz geradlinig mit der Steigung 1, bis das Stück CB erreicht ist, das alle Kurven, von der

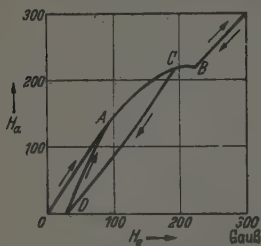


Fig. 6. H_a bei zu- und abnehmendem H_e an einer Hohlkugel, die am Äquator mit einem Loch von 0.75 mm Durchmesser versehen wurde.

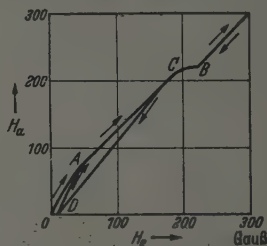


Fig. 7. H_a bei zu- und abnehmendem H_e an einer Hohlkugel, die mit einem Schlitz in meridionaler Richtung versehen wurde.

Vollkugel angefangen, miteinander gemeinsam haben. Man gewinnt aus diesen beiden Versuchen den Eindruck, daß die Tendenz zur Ausbildung des Makrostromes durch die Verletzung der Oberfläche, entsprechend dem Grade derselben, geschwächt ist. Dabei ist vorausgesetzt, daß man die Intensität des Magnetfeldes, bei welchem der Übergang zur Mikromagnetisierung stattfindet, als Maß für die Tendenz zur Bildung des Makrostromes nehmen kann. Wir werden von der Kraft, die dieser Tendenz zugrunde liegt, eine viel bessere Vorstellung bekommen, wenn wir zuerst versuchen, uns von der *Gegenkraft*, die den Makrostrom zerstört, einen genaueren Begriff zu machen.

d) Erinnern wir uns daran, daß ein stromdurchflossener Leiter im Magnetfeld eine Kraft erfährt, die durch

$$K = \frac{JH}{c} ds$$

ausgedrückt ist. Diese Kraft ist in unserem Falle *senkrecht* auf die Oberfläche des Supraleiters nach innen gerichtet, liefert also einen auf der ganzen Oberfläche wirksamen Druck. Die Stromstärke ist durch die Bedingung

bestimmt, daß das vom Strom erzeugte Feld das primäre Feld aufheben soll. Für den einfachsten Fall, den langgestreckten Zylinder, erhalten wir

$$K = \frac{H^2}{4\pi} ds. \quad (10)$$

Es kann nun weiters angenommen werden, daß die Mikrobereiche unter der Oberfläche bereits vorgebildet liegen, bzw. daß sie bei der Ausbildung des Makrostromes nur an der gemeinsamen Oberfläche verschmelzen sind und darunter eine gewisse Selbständigkeit bewahrt haben. Dann kann man erwarten, daß der durch (10) formulierte Druck gerade an den Übergangsstellen zwischen den Bereichen wirksam wird und bei einer bestimmten Größe von H , die eben ein Maß für den Grad der Verschmelzung der Bereiche darstellt, die Trennung der Bereiche bewirkt. Es ist durchaus plausibel, daß der Grad der Verschmelzung seinerseits mit abnehmender Temperatur zunimmt und daß auf diese Art der Zusammenhang zwischen Schwellenwert und Temperatur seine innere Begründung findet.

Die weitere Zerstörung der Mikrobereiche im Übergangszustand wird man zweifellos nach demselben Schema erklären dürfen. Auch der Mikrobereich wird an der Oberfläche irgendwelche Störstellen aufweisen, bzw. aus Mikrobereichen kleineren Durchmessers bestehen, an deren Trennungsflächen der durch das Magnetfeld ausgeübte Druck angreifen und eine Spaltung bewerkstelligen kann. Ich habe schon früher auf die Versuche von Shoenberg mit kleinen Quecksilberkügelchen verwiesen: diese zeigten — und Analoges wurde auch bei Messungen an dünnen Filmen beobachtet —, daß die zur Zerstörung des Diamagnetismus erforderliche Feldstärke bei Abnahme des Durchmessers sehr stark ansteigt. Nun wäre es sehr verständlich, daß die Intensität der von uns angenommenen Oberflächenkraft mit abnehmenden Dimensionen zunimmt. Vielleicht wäre die systematische Messung an Kugeln verschiedenen Durchmessers ein Weg, um die hier angedeuteten Zusammenhänge quantitativ zu erfassen.

Endlich paßt es auch sehr schön in die entwickelte Vorstellung hinein, daß — wie wir aus den Versuchen von Schubnikov und Nachutin folgern mußten — die Bereiche in der Richtung der Kraftlinien zusammenhängend bleiben, bis der Diamagnetismus restlos zerstört ist. Die elektrodynamische Kraft (10) ist eben nur senkrecht zu den Kraftlinien wirksam, die Bereiche schnüren sich somit gleichsam in der Richtung der Kraftlinien ab.

e) Versucht man, die Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen zusammenzufassen, so kommt man ungefähr zu folgenden Feststellungen. Die strukturelle Umwandlung, die der Ausbildung des Makrostromes

vorausgeht, scheint in der Bildung einer Oberflächenschicht zu bestehen, die der eigentliche Träger des Suprastromes ist. Die Zerstörung des Makrostromes beruht auf der *mechanischen* Zerstörung dieser Schicht. Die Ausführungen unter d) haben gezeigt, daß eine derartige mechanische Wirkung des Magnetfeldes zumindest möglich ist. Ziehen wir noch die Tatsache heran, daß der Wert des Magnetfeldes, der zur Zerstörung des Makrostromes erforderlich ist, durch mechanische Verletzungen der Oberfläche, noch dazu in Proportion zu ihren Ausmaßen, verringert wird, so wird diese Möglichkeit fast zur Gewißheit. Man wird annehmen können, daß die Zerstörung des Makrostromes durch Temperaturerhöhung gleichfalls durch die mechanische Beanspruchung der Oberfläche durch die Temperaturbewegung zu erklären ist. Freilich fehlt für diese Annahme noch die experimentelle Bestätigung.

Natürlich bedeutet die Einführung des Begriffes einer Oberflächenschicht als eigentlichen Träger der Supraleiteigenschaften noch keine Erklärung derselben. Setzt man aber das Problem der unendlichen Leitfähigkeit einmal als geklärt voraus, so gibt unsere Postulierung einer Oberflächenschicht für das Verhalten der Supraleiter im Magnetfeld eine weitaus befriedigendere Erklärung, als sie die reine Elektronentheorie mit „Bahnumkehrnergien“ und ähnlichen Begriffen liefern kann. Das Auftreten von Makroströmen bei kleinen Feldstärken, ihre Aufspaltung in Mikroströme bei einer bestimmten Feldstärke, die eigenartige Wiederherstellung des Makrostromes in der Hohlkugel nach Induktion eines Dauerstromes in der Äquatorzone sind Erscheinungen, die kaum durch formale Zusatzannahmen in die Elektronentheorie eingebaut werden können, während sie durch die Annahme einer quantitativ irgendwie meßbaren Tendenz zur Bildung der Oberflächenschicht und ihrer Wechselwirkung mit dem elektrodynamischen Druck leicht verständlich werden.

Aber auch die einfache Tatsache des *Diamagnetismus* erscheint durch die Annahme einer strukturell bedingten Oberflächenschicht in neuer Beleuchtung. Eine sorgfältigere Betrachtung ergibt, daß die unendliche Leitfähigkeit allein nicht ausreicht, um den Diamagnetismus zu erklären, es gehört dazu noch eine Fixierung der Elektronenbahnen. Diese ist aber durch die Oberflächenschicht in der einleuchtendsten Weise verwirklicht. (Man vergleiche hierzu den Nachtrag.)

Grundsätzliche Schlußbemerkungen.

Wir sind in der vorliegenden Untersuchung von der Absicht ausgegangen, die von Meissner am Hohlzylinder beobachteten Erscheinungen

(Feld im Hohlraum, remanentes Feld nach Abschalten des primären) aus der Annahme zu erklären, daß beim Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand zuerst mikroskopische Suprabereiche entstehen, die sich unter besonderen Umständen zu einem Makrobereich vereinigen. Wir haben zum Nachweis dieser Annahme die Meßergebnisse herangezogen, die Shalnikov an Hohlkugeln erzielt hat, weil sich für diese die etwas verwickelten Verhältnisse der inneren Feldstärke rechnerisch erfassen ließen. Dabei ergab sich, daß bei einer homogenen Verteilung der Bereiche die innere Feldstärke an den Polen hoch über dem Schwellenwert liegen mußte. Es kann daher bei höheren primären Feldstärken nur eine solche Verteilung der Bereiche stabil sein, bei der im Inneren der Wandung überall dasselbe H_c herrscht, also eine Verteilung, bei der die Dichte der Bereiche vom Äquator zu den Polen stetig abnimmt. Die Hohlkugel ist also (und qualitativ gilt das gleiche vom Hohlzylinder) nach Unterschreitung des Schwellenwertes nur in einer schmalen Äquatorzone supraleitend, gegen die Pole zu werden die supraleitenden Bereiche durch immer größer werdende normalleitende Gebiete getrennt. Damit ist zunächst die Tatsache erklärt, daß im Hohlraum auch unterhalb von H_c (bzw. unterhalb der Halbwertstemperatur bei konstantem H) ein Feld beobachtet wird, sogar die Verstärkung dieses Feldes wird durch das Abdrängen der Kraftlinien vom Äquatorring verständlich. Beim Abschalten des Feldes ist jetzt die Situation dieselbe, wie bei einem ringförmigen Leiter, wir erhalten somit durch Induktion einen Dauerstrom, der das remanente Feld erzeugt. Soweit sind die Erscheinungen am Hohlzylinder also tatsächlich durch die Annahme einer Mikromagnetisierung erklärbar. Im Grundsätzlichen ist damit nichts Neues geleistet, denn die Existenz der Mikrobereiche war durch die Versuche von de Haas und seinen Mitarbeitern schon zur Genüge dargetan.

Neu sind dagegen die Erkenntnisse, die wir aus der Analyse der Vorgänge gewonnen haben, die sich beim Wiedereinschalten des Magnetfeldes abspielen. Zu ihrer Erklärung mußten wir annehmen, daß die Ausbildung eines die ganze Kugel einhüllenden Oberflächenstromes sozusagen eine strukturelle Umlagerung auslöst, durch welche die Strombahnen des vom Ausschaltvorgang herrührenden Dauerstromes mechanisch zerstört würden. Man könnte versuchen, den Sachverhalt auch so auszudrücken, daß man der Kugel mit dem Makrostrom einen energetisch tieferen, der Kugel mit der Mikromagnetisierung und dem Dauerstrom in der Äquatorzone den „höheren“ Zustand zuschreibt. Diese Ausdrücke „höherer“ und „tieferer“ Zustand sind vorläufig mehr symbolhaft gemeint, um die Spontaneität des Übergangs vom „Mikro“- zum „Makro“-Zustand zu bezeichnen, das schließt

aber nicht aus, daß sie bei näherer Betrachtung sich tatsächlich als energetische Zustände eines „Makroatoms“ entpuppen. Die Rolle des Loches oder des Schlitzes besteht, formal gesprochen, darin, daß das Energieniveau des Makrozustandes erhöht, d. h. seine Differenz gegen den Mikrozustand vermindert wird.

Es ist hier der Platz, auf die Bemerkung im I. Abschnitt zurückzukommen, daß das Verhalten der Kugel im Magnetfeld an das unterkühlter Gläser erinnere. Zunächst können wir jetzt wirklich verstehen, daß die Zerstörung der gemeinsamen Oberfläche in der Äquatorzone (denn nur hier hat die Feldstärke den Wert H_s) ausreicht, um den „Makro“-Zustand der Kugel zu zerstören. Der in Mikrobereichen aufgespaltene Äquatorring wirkt einfach analog dem Schlitz als energetische Schwächung des „Makrozustandes“. (Nebenbei: es wäre eine sehr starke Stützung unserer Auffassung, wenn es sich herausstellen würde, daß ein Schlitz in äquatorialer Richtung dieselbe Wirkung hat wie ein meridionaler.) Andererseits ist der unterkühlte Glaskörper ja tatsächlich an der Grenze zweier Zustände, eines mikrokristallinen, bei dem der Zusammenhang zwischen den Kriställchen vollkommen gelöst ist, und einem makrokristallinen, der durch die Oberflächenspannung gekennzeichnet ist. Der Vergleich ist also keineswegs ein rein äußerlicher, sondern durch die Analogie der inneren Verhältnisse bedingt.

Man sieht natürlich voraus, daß die hier für den Übergang vom Makro- zum Mikrozustand entwickelten Vorstellungen sich irgendwie auch auf die Mikrobereiche, ihre Bildung und Zerstörung, anwenden lassen. Nur fallen hier die drastischen Methoden weg, mit denen wir beim Makrobereich das Energieniveau beeinflussen konnten. Man wird deshalb die Theorie wesentlich verfeinern müssen, um auf Folgerungen zu kommen, die sich durch Messungen überprüfen lassen. Ich bin aber optimistisch genug, zu glauben, daß die Richtlinien für die weitere Entwicklung einer „strukturellen Theorie“ der Supraleitung, wie ich sie vorläufig nennen möchte, durch die vorliegenden Formulierungen bereits gegeben sind.

Nachtrag.

Der Versuch von K. H. Onnes über die Unverschiebbarkeit der Stromlinien im Supraleiter.

Die in der vorangehenden Arbeit entwickelte Auffassung von der mechanischen Fixierung der Strombahnen durch eine Oberflächenschicht erfährt eine äußerst anschauliche Stützung durch einen Versuch, den

Onnes bereits 1924 ausgeführt hat. In einem feststehenden Ring aus Blei ist eine konzentrische Hohlkugel aus dem gleichen Material an einem Faden drehbar aufgehängt. Ein zur Ringebene senkrecht Magnetfeld wird noch im normalleitenden Zustand eingeschaltet, dann der Supraleitzustand durch Abkühlen hergestellt und nun das Magnetfeld wieder abgeschaltet. Durch die Induktionswirkung entstehen im Ring und in der Kugel parallele und gleichgerichtete Dauerströme. Verdreht man nunmehr die Hohlkugel mittels des Torsionskopfes, an dem der Aufhängefaden befestigt ist, so beobachtet man einen dem Drehwinkel und der Stromstärke proportionalen Widerstand, entsprechend der Anziehung der parallelen Ströme. Wie Steiner und Graßmann („Supraleitung“, Sammlung Vieweg, Heft 112, S. 90) dargelegt haben, ist dieses Verhalten auf jeden Fall unverständlich, ob man nun annimmt, daß die Strombahnen die Drehung mitmachen oder nicht. Ziehen wir aber das Ergebnis unserer Analyse der Messungen von Shalnikov heran, so wird der Versuch von Onnes ganz selbstverständlich. Wir haben ja festgestellt, daß die Hohlkugel nach dem Abschalten des Magnetfeldes der Hauptsache nach nur in der Äquatorzone von einer zusammenhängenden Supraleitschicht bedeckt ist. Die Bahnen des Dauerstroms sind also rein materiell begrenzt. Die magnetische Kraft wirkt, genau so wie bei der Zerstörung des Makrostromes, nicht auf die Elektronenbahnen, sondern auf die stromdurchflossene Schicht. Es wäre sehr interessant, den Versuch bei verschiedenen Feldstärken zu wiederholen, um zu sehen, ob sich auf diese Art sozusagen die Festigkeit der Schicht gegenüber tangentialen Kräften ermitteln läßt.

Literatur.

- 1] Karl M. Koch, ZS. f. Phys. 116, 586, 1940. — 2] W. Meissner u. F. Heidenreich, Phys. ZS. 37, 449, 1936. — 3] W. J. de Haas, O. A. Guinau u. Mm. J. M. Casimir-Jonker, Commun. Leiden Nr. 241, 1936, Suppl. Nr. 82. — 4] A. Shalnikov, Journ. of Phys. Moskau 2, 477, 1940. — 5] D. Shoenberg, Nature 143, 434, 1939. — 6] L. Schubnikov u. J. Nachutin, Shurn. exper. i teor. fiziki 7, 566, 1937. — 7] R. Gans, Einführung in die Theorie des Magnetismus, S. 45. — 8] P. Graßmann, Phys. ZS. 37, 569, 1936.

(Mitteilung des Physikalischen Instituts der Universität Rostock.)

Die radiale Ausbreitung organischer Flüssigkeiten auf einer Wasseroberfläche *).

Von W. von Guttenberg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1941.)

Wenn man einen kleinen Tropfen Ölsäure auf Wasser aufbringt, breitet sich der Tropfen mit ziemlich großer Geschwindigkeit zu einem kreisförmigen Ölfilm aus. Dieser Ausbreitungsvorgang wird mit einer Zeitlupe kinematographiert und daraus das Gesetz abgeleitet, in welcher Weise die Ausbreitungsgeschwindigkeit vom Radius der Kreisfläche abhängt.

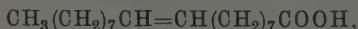
Die Eigenschaften von ein- und mehrmolekularen Substanzschichten auf Flüssigkeiten, insbesondere auf Wasseroberflächen, sind schon in zahlreichen Arbeiten untersucht worden. Soweit wir aber feststellen konnten, beschäftigen sich diese Veröffentlichungen nur mit dem *statischen Zustand* der ausgebreiteten Schicht. Untersuchungen über den *Ausbreitungsvorgang* selber und seine Geschwindigkeit sind uns nicht bekannt. In der vorliegenden Arbeit werden daher Messungen über den Ausbreitungsvorgang organischer Flüssigkeiten auf Wasser angestellt.

Die zu untersuchenden Substanzen mußten zunächst auf Wasser eine starke Ausbreitungstendenz besitzen; ferner sollten sie die folgenden fünf Eigenschaften haben:

1. Genügend niedrigen Schmelzpunkt, um bei Zimmertemperatur flüssig zu sein.
2. Geringen Dampfdruck, um nicht merklich zu verdunsten.
3. Besonders geringe Löslichkeit in Wasser.
4. Chemische Homogenität und Reinheit.
5. Möglichst einfache chemische Struktur.

Als geeignet erwiesen sich dementsprechend die Kahlbaumpräparate der drei ungesättigten normalen C_{13} -Säuren der Fettreihe, nämlich Ölsäure, Leinölsäure und Linolensäure mit bzw. ein, zwei und drei Doppelbindungen:

$C_{17}H_{33}COOH$ Ölsäure



$C_{17}H_{31}COOH$ Linolsäure



$C_{17}H_{29}COOH$ Linolensäure



*) D 28.

Die Ausbreitung der Ölfilme, die stets streng kreisförmig von der Auftropfstelle ausging, wurde durch vorherige Bestäubung der Wasseroberfläche mit *Lycopodium* sichtbar gemacht; auch das hellweiße Fissankolloid war wegen seiner guten Photographierbarkeit brauchbar. Andere Substanzen wie Talkum oder Tierkohle waren wegen ihrer Neigung zur Schollen- und Inselbildung weniger geeignet.

Das Wasserbecken hatte eine Größe von 2×2 m, um den Ausbreitungsvorgang nicht durch Randeffekte zu behindern. An den Seiten war es mit Zu- und Ablaufrinnen für den notwendigen häufigen Wasserwechsel versehen. Wegen der Größe des Beckens wurde Leitungswasser an Stelle des erwünschteren Aqua dest. benutzt.

Die Ölausbreitung wurde von einer Siemens-B-Filmkamera im Zeitlupengang mit 64 Bildern/sec gefilmt (Fig. 1). Die Kamera lag 1,70 m senkrecht über dem Wasserbecken und erfaßte ein Bildfeld von 62×80 cm. Mitgefilmt wurde 1. das in hundertstel Sekunden geteilte Zifferblatt einer Synchronmotoruhr, 2. eine Nummerntafel mit der jeweiligen Versuchsnummer, 3. ein Längenmaßstab für die spätere Auswertung der Aufnahme.

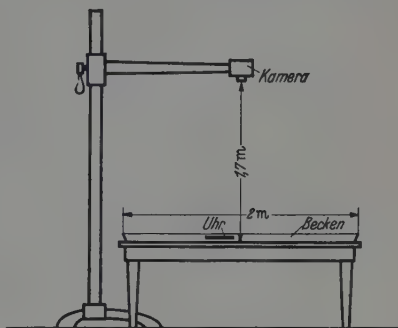


Fig. 1. Der Aufbau (schematisch).

Zur Auswertung wurde das Bildfeld des entwickelten Films in natürlicher Größe auf Millimeterpapier projiziert. Die Zeit konnte am Bild der Synchronuhr auf etwa $\frac{2}{1000}$ sec genau abgelesen werden; der Durchmesser des Ausbreitungskreises ließ sich etwa auf 0,5 mm genau bestimmen.

Zur Untersuchung der Ausbreitungsvorgänge wurden etwa 50 Filmaufnahmen gemacht, aus denen folgende Ergebnisse abgeleitet wurden:

1. *Einfluß des aufgestäubten Pulvers.* An sich wird das Pulver die Ausbreitung des Ölfilms hemmen, da es durch den Rand des Ausbreitungskreises weggefegt werden muß. Es zeigt sich aber, daß diese Hemmung unmerklich klein ist, solange als man nur wenig Pulver aufstäubt. Ein Beispiel für diesen Zustand geben die Bilder von Fig. 2 und 3, die verschiedene Phasen aus dem Filmstreifen Nr. 30 zeigen. Störungen ergeben sich erst, wenn man überreichlich Pulver aufstret. Die Kreisform der Ausbreitung bleibt zwar auch jetzt noch erhalten, aber der Ölfilm (Fig. 4

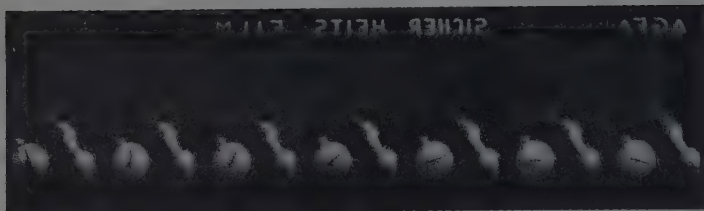


Fig. 2. Aufnahme Nr. 30. Normale Pulvermenge. Beginn der Ausbreitung.

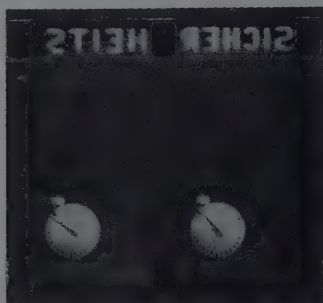


Fig. 3. Aufnahme Nr. 30.
Normale Pulvermenge.
Mittlerer Zustand der Ausbreitung.

und 5) schiebt sich unter die Pulverschicht und zerreißt sie in einzelne Lappen, die während der Ausbreitung mit nach außen schwimmen. Sofern man also die Pulvermenge klein hält, ist eine Störung oder Hemmung der Ausbreitung nicht zu befürchten.



Fig. 4. Aufnahme Nr. 6. Zuviel Pulver.
Anfang der Ausbreitung.



Fig. 5. Aufnahme Nr. 6. Zuviel Pulver.
Mittlerer Zustand der Ausbreitung.

2. *Einfluß der Größe des Öltropfens.* Das Öl wurde teils aus einer kleinen Burette aufgetropft, teils durch kurzes Berühren der Wasseroberfläche mit einem benetzten Platindraht aufgebracht. Dabei zeigte sich zunächst eine Abhängigkeit der Ausbreitung von der Ölmenge, wie sie schematisch in Fig. 6 wiedergegeben ist. Bei einer großen Ölmenge, z. B. 20 mm³, ergab sich für den Radius R des Ausbreitungskreises als Funktion der Zeit t eine ständig ansteigende Kurve *a*. Eine sehr kleine Ölmenge breitet sich anfangs gleichfalls gemäß der Kurve *a* aus, um dann nach Erreichung einer gewissen minimalen Schichtdicke plötzlich nach Kurve *b* umzubiegen und ständig verlangsamt einem Grenzwert des Radius zuzustreben, der von der Größe der aufgetragenen Ölmenge abhängt. Hinreichend große Tropfen ergeben also im photographisch erfaßten Bildfeld unabhängig von der Tropfengröße vergleichbare Kurven vom Typus *a*, und solche Tropfen sind auch den nachfolgenden Messungen zugrunde gelegt.

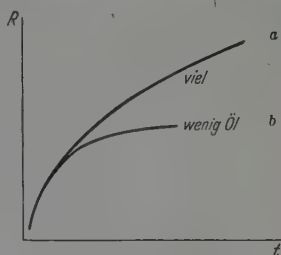


Fig. 6. Ausbreitungskurve (schematisch).

3. *Einfluß der Aufbringungsart des Tropfens.* Abgesehen von obigem Einfluß der Ölmenge zeigte sich aber, daß auch bei konstanter Tropfengröße und gleichen äußeren Bedingungen die Kurven der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Tropfen zu Tropfen verschieden steil verliefen. Im Abschnitt 5 folgen darüber einige Zahlenangaben. Die verschiedene Steilheit der Ausbreitungskurven ist schon beim ersten Kurvenstück nach dem Auftropfen erkennbar und scheint von der zufälligen Art des Auftropfvorgangs abzuhängen. Infolge dieser Schwankung war die Streuung zwischen verschiedenen Meßreihen viel größer als die eigentliche Meßgenauigkeit innerhalb einer Meßreihe.

4. *Einfluß der Substanzart.* Innerhalb der erwähnten Streuungsgrenzen zeigten die drei benutzten Fettsäuren ungefähr denselben zeitlichen Ablauf der Ausbreitung, und es waren keine groben Unterschiede feststellbar.

5. *Einfluß der Temperatur.* Sowohl die Kapillarkräfte als auch die Viskositäten sind eine Funktion der Temperatur. Man erwartete darum, daß sich der zeitliche Ablauf der Ausbreitung mit der Wassertemperatur ändern würde. Es zeigte sich aber, daß im Temperaturintervall zwischen 10 und 40° ein Einfluß der Temperatur auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit

nicht erkennbar war, soweit man dies bei der erwähnten Streuung zwischen den einzelnen Meßreihen feststellen konnte.

6. *Das Ausbreitungsgesetz.* Hinreichend große Tropfen ergeben also im Temperaturbereich zwischen 10 und 40° bei den drei untersuchten Fettsäuren Ausbreitungskurven $R = f(t)$, die zwar fallweise verschieden sind, aber alle denselben Kurventyp haben. Trägt man sich die Funktionen auf doppelt logarithmischem Papier auf, so ergibt sich, von einigen offensichtlich gestörten Fällen abgesehen, zwischen $\log R$ und $\log t$ ein genau linearer Zusammenhang, wobei die einzelnen Geraden fast gleiche Neigung haben und nur fallweise parallel verschoben sind. Die Ausbreitungsgleichung lautet also

$$R = ct^k \quad (R \text{ in cm, } t \text{ in Sekunden}),$$

wobei die beobachteten Werte von k zwischen 0,63 und 0,72 schwanken, mit einem mittleren Wert von $k = 2/3$. Die schon erwähnte Streuung der Meßreihen, die sich in einer Parallelverschiebung der logarithmischen Geraden ausdrückt, äußert sich in einer Schwankung der Werte von c zwischen 9 und 19. Setzt man im Mittel $c = 15$, so erhält man also

$$R \approx 15 t^{2/3}.$$

Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit ergibt sich durch Differenzieren

$$\dot{R} \approx \frac{10}{t^{1/3}} = \frac{39}{R}.$$

Bei nochmaligem Differenzieren ergibt sich übrigens die Beziehung

$$\ddot{R} = - \frac{\text{const}}{R^2},$$

wobei $\text{const} \approx 750$.

Vorliegende Arbeit wurde während eines halbjährigen Studienurlaubs vom Heeresdienst ausgeführt. Herrn Prof. Kunze danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Unterstützung.

Rostock, Physikalisches Institut der Universität, April 1941.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Vervollständigung der Analyse der CH-Banden.

Von L. Gerö in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1941.)

Im Laufe einer eingehenden Untersuchung der Prädissoziationserscheinungen im CH-Bandenspektrum bei verschiedensten Anregungsbedingungen wurde die Analyse der schon bekannten Banden auf höhere Rotationsquantenzahlen ausgedehnt und die Rotationsanalyse der (2, 2)-Bande des $4300 \text{ \AA } A^2\Delta - X^2\Pi$ -Systems hinzugefügt. In allen Banden des $A^2\Delta - X^2\Pi$ -Systems brechen die Rotationstermfolgen derjenigen Δ -Dublett-komponenten des $A^2\Delta$ -Terms, die die gleiche Symmetrie wie der $B^2\Sigma^+$ -Term haben, bei wesentlich kleineren Rotationsquantenzahlen ab. Rotationskonstanten, Nullstellen und Spindublett-aufspaltungen werden angegeben auch für die beiden $^2\Sigma$ -Terme, für die bis jetzt keine Zahlenangaben vorlagen.

Während einer Arbeit über das CH-Bandenspektrum, die zur Untersuchung der Prädissoziationserscheinungen vorgenommen wurde, stellte sich heraus, daß durch Variation der Anregungsbedingungen die in der Literatur zerstreuten Daten über die CH-Banden sich erheblich ergänzen und erweitern lassen.

Verschiedene Aufnahmereihen wurden unter Variation des Druckes in der Lichtquelle erhalten. Für Tiefdruckanregung wurde neben einer mit hochgespanntem Gleichstrom betriebenen Hohlkathode aus Graphit ein end-on aufgestelltes Geissler-Rohr benutzt, in dessen mittleren Teil ein ausgebohrtes Graphitstück eingelegt war. Die stark kondensierte und durch eine schnell rotierende Löschfunkenstrecke hochfrequent gemachte Entladung brannte durch das Loch dieses Graphitstückes in möglichst verdünntem Wasserstoff. — Als Lichtquelle bei mittlerem Druck diente eine Art Vakuumbogenlampe mit reinem Benzoldampf gefüllt, die bei Parallelschaltung eines $5 \mu\text{F}$ -Kondensators von einem 6000 V-Transformator gespeist wurde. — Außer Lichtquellen mit elektrischer Anregung wurde auch eine Dissousgas-Sauerstoff-Stichflamme benutzt, deren Spektrum besonders frei von Verunreinigungen war und die CH-Banden bis zu den höchsten Rotationsquantenzahlen entwickelt enthielt.

Über die Rotationsanalyse des $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -Systems lagen Angaben von Heurlinger und Hulthén¹⁾ bezüglich der (0, 0)-Bande, von Grenat²⁾ bezüglich der (1, 1)-Bande und von Shidei³⁾ bezüglich des Q-Zweiges

¹⁾ T. Heurlinger u. E. Hulthén, ZS. f. wiss. Photogr. **18**, 241, 1919. —

²⁾ H. Grenat, C. R. **192**, 1553, 1931. — ³⁾ T. Shidei, Jap. Journ. of Phys. **11**, 23, 1936.

der (1, 0)-Bande vor. Tabelle 1 bis 3 enthalten die neuen, vervollständigten Meßergebnisse.

Tabelle 1. $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi(0, 0)$.

K	$R_1(K)$	$R_2(K)$	$Q_1(K)$	$Q_2(K)$	$P_1(K)$	$P_2(K)$
1	25756,06	25774,08	25705,52	25723,40	25680,35	25698,25 $P_{Q_{12}}(1)$
2	776,44	782,80	700,66	706,87	650,29	656,61
3	792,77	797,09	691,81	695,99	616,58	620,87
4	805,46	808,78	679,40	682,60	579,53	582,80
5	814,51	817,23	663,66	666,16	539,32	542,01
6	819,84	822,18	644,34	646,44	496,00	498,30
7	821,35	823,37	621,54	623,25	449,63*	451,42
8	818,73	820,64	595,02	596,57	399,72	401,73*
9	811,97	813,61	564,66	566,07	346,65	348,16*
10	800,65	802,18	530,36	531,63	290,26*	291,71
11	784,56	785,97	491,85	492,92	230,12	231,54
12	763,37	764,70	448,80	449,63*	166,26	167,58
13	736,60	737,87	401,03	401,73*	098,41	099,63
14	703,82	705,08	348,16*	348,77	026,13	027,29
15	664,45	665,63	289,46	290,26*	24949,16	24950,24
16	617,86	618,96	224,93	225,46	867,27	868,31
17	562,81	563,94	153,48	153,89	779,74	780,76
18	498,30		074,17	074,46	685,91	686,90
19			24986,23		584,86	585,82
20					476,39	

Tabelle 2. $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1, 0)$.

K	$R_1(K)$	$R_2(K)$	$Q_1(K)$	$Q_2(K)$	$P_1(K)$	$P_2(K)$
1	27542,25	27559,78*	27497,52	27515,40	27475,26	27492,88* $P_{Q_{12}}(1)$
2	553,45	559,78*	486,64	492,88*	442,25	448,48
3	557,74	561,60	468,73	472,90	402,50	406,76
4	554,95	558,31	444,25	447,38	356,49	359,76
5	545,17	548,01	413,08	415,56	304,15	306,82
6	528,25	530,49	375,02	377,09	245,47	247,74
7	503,40	505,35	329,83	331,61	180,21	182,16
8	470,15	472,28	277,08	278,56	108,14	109,90
9	428,09	429,39	216,18	217,46	028,86	030,43
10					26941,64	26942,95

Tabelle 3. $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi(1, 1)$.

K	$R_1(K)$	$R_2(K)$	$Q_1(K)$	$Q_2(K)$	$P_1(K)$	$P_2(K)$
1	24810,17	24828,06*	24765,72	24783,46	24743,41	24761,26 $P_{Q_{12}}(1)$
2	823,62	829,60	756,88	762,79	712,51	718,50
3	830,76*	835,22	742,16	746,14	675,90	680,01
4	832,45	835,75	721,89	724,98	634,33	637,26
5	828,06*	830,76*	696,01	698,42	587,06	589,48
6	817,25	819,66	664,35	666,30	534,69	536,85
7	799,95	801,91	626,54	628,23	476,75	478,67
8			582,18	583,70	413,13	414,86
9			530,85	532,00	343,31	344,81
10					266,88	268,04

Die (0, 0)- und (1, 1)-Banden des $A^2A - X^2\Pi$ -Systems wurden von Heurlinger und Hulthén (a. a. O.) und von Gerö¹⁾ analysiert. Grenat (a. a. O.) gab an, daß der R -Zweig der (0, 0)-Bande bis etwa $K = 35$ verfolgbar ist, wo eine Kantenbildung stattfindet. Dieser Befund wurde auf Grund der hiesigen Aufnahmen bestätigt. Ähnliche Kantenbildung zeigte sich auch im R -Zweig der (1, 1)-Bande und auch die Q - und P -Zweige

Tabelle 4. $A^2A - X^2\Pi$ (0, 0).

K	R_{1dc}	R_{1cd}	Q_{1c}	Q_{1d}	P_{1dc}	P_{1cd}	J
1	23227,95*	23227,95*	—	—	—	—	11½
2	260,14*	260,14*	23172,72*	23172,72*	—	—	21½
3	291,96	292,36*	175,66	176,04	23088,19	23088,52	31½
4	324,15	324,82	179,05*	179,75*	062,75	063,39	41½
5	356,73	357,76*	183,00*	184,15*	037,92	038,95	51½
6	389,65	391,10	187,62	189,12*	013,97	015,42*	61½
7	422,97*	424,91*	192,87*	194,83*	22990,84	22992,82*	71½
8	456,59	459,13	198,68	201,25	968,54	971,08	81½
9	490,58	493,76	205,20	208,37	947,14	950,32	91½
10	524,74*	528,63	212,33*	216,11	926,72	930,62	101½
11	559,04	563,71	219,85	224,53*	907,26	911,90	111½
12	593,74	599,14	227,95*	233,54	888,68	894,13	121½
13	628,33*	634,53	236,84	243,12*	871,26	877,55	131½
14	662,79*	669,97	246,12*	253,34*	854,73	861,86	141½
15	697,18*	705,45	255,76*	263,96*	838,96	847,20	151½
16	731,43	740,66	265,75*	275,07	824,21	833,50	161½
17	765,48	775,85	276,29	286,63*	810,49	820,88*	171½
18	799,25	810,55	287,07	298,36*	797,66	808,95*	181½
19	832,66	845,01	298,00	310,40*	785,64	798,05*	191½
20	865,52	878,86	309,13	322,56*	774,41	787,78*	201½
21	897,65	912,18	320,37	334,86*	763,95	778,38*	211½
22	929,08	944,63	331,56	347,15*	754,30	769,83*	221½
23	959,62	976,39	342,69	359,51*	745,11	761,77*	231½
24	989,16	24007,03	353,65*	371,49	736,52	754,30*	241½
25	24017,48	036,45	364,18	383,17*	728,58	747,36*	251½
26	044,50	064,65	374,27	394,50	720,92	741,09	261½
27	069,93	091,29	383,88*	405,14	713,45	734,82	271½
28	093,65			415,01	706,19	728,58*	281½
29	115,36				698,72		291½
30	134,77			431,23	691,10		301½
31	151,66			437,17	683,17		311½
32	165,49				674,32		321½
33	175,90				664,71		331½
34	182,46				654,44		341½
35	184,33						351½

K	R_{Q2c1d}	R_{Q2d1c}	Q_{P21d}	Q_{P21c}	J
1	23229,71*	23229,71*	—	—	11½
2	261,34*	261,34*	23174,46*	23174,46*	21½
3		293,17*	177,73	177,15	31½

¹⁾ L. Gerö, Physica 7, 155, 1940.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

K	R_{2dc}	R_{2cd}	Q_{2c}	Q_{2d}	P_{2dc}	P_{2cd}	J
1	23247,54*	23247,54*	—	—	—	—	$1\frac{1}{2}$
2	267,37	267,58	23180,78*	23180,78*	—	—	$11\frac{1}{2}$
3	296,85*	297,42*	180,78*	181,39*	23093,98	23094,44	$21\frac{1}{2}$
4	327,79	328,63*	183,00*	183,74*	066,89	067,73	$31\frac{1}{2}$
5	359,51*	360,76	186,06*	187,27*	041,13	042,29*	$41\frac{1}{2}$
6	391,87	393,53*	190,01	191,64*	016,49	018,16*	$51\frac{1}{2}$
7	424,68	426,93	194,83*	196,97	22992,82*	22995,12	$61\frac{1}{2}$
8	457,79	460,81	200,17*	203,01	970,14	972,96	$71\frac{1}{2}$
9	491,66	495,17*	206,35	209,82	948,41	951,90	$81\frac{1}{2}$
10	525,58	529,79	213,13	217,39	927,76	931,91*	$91\frac{1}{2}$
11	559,70	564,69*	220,57	225,55	908,07	913,02	$101\frac{1}{2}$
12	594,07	599,94	228,59*	234,38*	889,32*	895,08*	$111\frac{1}{2}$
13	628,33*	635,22	237,11	243,86	871,46	878,29	$121\frac{1}{2}$
14	662,79*	670,48	246,12*	253,88*	854,73*	862,50	$131\frac{1}{2}$
15	697,18*	705,74	255,76*	264,34	838,96*	847,78	$141\frac{1}{2}$
16	731,18	740,66*	265,75*	275,33	824,21*	833,79	$151\frac{1}{2}$
17	765,15	775,85*	276,04	286,63*	810,33	820,88*	$161\frac{1}{2}$
18	798,74	810,55*	286,63*	298,36*	797,15	808,95*	$171\frac{1}{2}$
19	831,96*	845,01*	297,42*	310,40*	785,10	798,05*	$181\frac{1}{2}$
20	864,77	878,86*	308,46	322,56*	773,73	787,78*	$191\frac{1}{2}$
21	896,84	912,18*	319,57	334,86*	763,20	778,38*	$201\frac{1}{2}$
22	928,19	944,63*	330,64	347,15*	753,59	769,83*	$211\frac{1}{2}$
23	958,65	976,15	341,68	359,51*	744,16	761,77*	$221\frac{1}{2}$
24	988,04	24006,79	352,70*	371,24	735,60	754,30*	$231\frac{1}{2}$
25	24016,32	036,15	363,01	382,70*	727,44	747,36*	$241\frac{1}{2}$
26	043,24	064,24	373,07	393,53*	719,74	740,72	$251\frac{1}{2}$
27	068,63	090,63	382,70*	404,63	712,19	734,38	$261\frac{1}{2}$
28	092,32			414,29	704,86*	727,97	$271\frac{1}{2}$
29	113,94			422,97*	697,44		$281\frac{1}{2}$
30	133,31			430,54*	689,73		$291\frac{1}{2}$
31	150,15			436,50	681,62		$301\frac{1}{2}$
32	163,75				672,69		$311\frac{1}{2}$
33	174,40				663,07*		$321\frac{1}{2}$
34	181,09				653,18		$331\frac{1}{2}$

K	$Q_{R_{12}d}$	$Q_{R_{12}c}$	$P_{Q_{1c}2d}$	$P_{Q_{1d}2c}$	J
2	23179,25*	—	—	—	$1\frac{1}{2}$
3		23179,75	23092,26	23092,75	$21\frac{1}{2}$
4			065,80		$31\frac{1}{2}$

konnten in beiden Banden bis entsprechend hohe Rotationsquantenzahlen gemessen werden. Ferner machte man die sehr interessante Feststellung, daß eine der A -Dublett-komponenten des $A^2\Delta$ -Terms schon bei wesentlich kleineren Rotationsquantenzahlen abbrechen als die andere.

Die „isolierte Liniengruppe“ bei 4324 \AA von Fagerholm¹⁾ wurde als Q -Zweig der $(2, 2)$ -Bande des $A^2\Delta - X^2\Pi$ -Systems erkannt; auch die entsprechenden R - und P -Linien konnten zwischen den allerdings viel

¹⁾ E. Fagerholm, Naturwissensch. 25, 106, 1937.

Tabelle 5. $A^2\Delta - X^2\Pi$ (1, 1).

K	R_{1dc}	R_{1cd}	Q_{1c}	Q_{1d}	P_{1dc}	P_{1cd}	J
1	23232,47*	23232,47*	—	—	—	—	$1\frac{1}{2}$
2	262,70*	262,70*	23179,05*	23179,05*	—	—	$2\frac{1}{2}$
3	292,36*	292,69	181,39*	181,72*	23097,89	23098,25	$3\frac{1}{2}$
4	322,08	322,56*	183,74*	184,15*	072,71	073,37	$4\frac{1}{2}$
5	351,87	352,70*	186,06*	187,27*	047,87	048,79	$5\frac{1}{2}$
6	381,73	383,17*	189,12*	190,56*	023,50	024,93	$6\frac{1}{2}$
7	411,70	413,48*	192,41	194,19*	22999,68	001,62*	$7\frac{1}{2}$
8	441,63	444,06	195,88	198,31	976,47	22978,93	$8\frac{1}{2}$
9	471,55	474,60*	199,74	202,76	953,82	956,88	$9\frac{1}{2}$
10	501,31	505,04	203,77*	207,52*	931,91*	935,49	$10\frac{1}{2}$
11	530,89	535,34	207,52*	212,33*	910,33	914,81*	$11\frac{1}{2}$
12	560,12	565,38*	212,33*	217,78	889,32*	895,08*	$12\frac{1}{2}$
13	589,28*	595,30	217,08*	223,09	869,24	875,25	$13\frac{1}{2}$
14	617,71*	624,66	221,71*	228,59*	849,59*	856,50	$14\frac{1}{2}$
15	645,54*	653,58	226,26*	234,38*	830,26*	838,10	$15\frac{1}{2}$
16	672,66*	681,72*	230,85*	239,69	811,40*	820,27*	$16\frac{1}{2}$
17	699,07	709,04*	235,12*	244,61	792,92*	803,00	$17\frac{1}{2}$
18	724,56	735,48*	239,22*	249,13*	775,14*	786,09*	$18\frac{1}{2}$
19	748,98	760,89*	243,12*	253,34*	757,45	769,35*	$19\frac{1}{2}$
20	772,11	785,01*			739,85*	752,83*	$20\frac{1}{2}$
21	793,81	807,69*			722,42	736,52*	$21\frac{1}{2}$
22	813,78	828,76*			704,86*	719,74*	$22\frac{1}{2}$
23	831,96*	848,12*			687,27	703,21*	$23\frac{1}{2}$
24	848,12*				669,17*	686,36*	$24\frac{1}{2}$
25	861,81				650,69	669,17*	$25\frac{1}{2}$
26	872,78				631,45		$26\frac{1}{2}$
27	880,62				611,22		$27\frac{1}{2}$
28	886,86*				589,60		$28\frac{1}{2}$
29	886,86*				566,49		$29\frac{1}{2}$
30	879,45*				541,17		$20\frac{1}{2}$
31					513,21		$31\frac{1}{2}$
32					482,25		$32\frac{1}{2}$

K	$R_{Q_{2c}1d}$	$R_{Q_{2d}1c}$	$Q_{P_{21}d}$	$Q_{P_{21}c}$	J
1		23234,38*	—	—	$1\frac{1}{2}$
2		263,96*	23179,75*	23179,75*	$2\frac{1}{2}$
3	23293,17*	293,17*	181,72*		$3\frac{1}{2}$
4			185,33*	184,15*	$4\frac{1}{2}$

stärkeren Linien der (0, 0)- und (1, 1)-Banden gemessen werden. Die neuen Meßergebnisse über das $A^2\Delta - X^2\Pi$ -System sind in den Tabellen 4 bis 6 enthalten.

Die Rotationskonstanten B_v und D_v wurden auf graphischem Wege aus allen entsprechenden Kombinationsdifferenzen ermittelt und sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Tabelle 8 enthält die Nullstellen der CH-Banden.

Ein weiteres Ergebnis der neuen Untersuchung ist, daß infolge der verhältnismäßig großen Meßgenauigkeit die Spinaufspaltungen in den

Tabelle 5 (Fortsetzung).

K	R_{2dc}	R_{2cd}	Q_{2c}	Q_{2d}	P_{2dc}	P_{2cd}	J
1	23 252,00*	23 252,00*	—	—	—	—	$1\frac{1}{2}$
2	269,80*	269,80*	23 186,06*	23 186,06*	—	—	$1\frac{1}{2}$
3	296,85*	297,42*	186,06*	186,06*	23 103,46*	23 104,00	$2\frac{1}{2}$
4	325,56	326,34	187,27*	188,26	076,75	077,53	$3\frac{1}{2}$
5	354,59	355,75*	189,12*	190,56*	050,92	052,10	$4\frac{1}{2}$
6	383,88*	385,46	191,64*	192,87*	025,95	027,55	$5\frac{1}{2}$
7	413,48*	415,51	194,19*	196,30	001,62*	003,77	$6\frac{1}{2}$
8	442,96	445,69	197,31*	200,17*	22 978,01	22 980,73	$7\frac{1}{2}$
9	472,61	475,98	200,84	204,18*	955,02	958,39	$8\frac{1}{2}$
10	502,12	506,18	204,74	208,67	932,73	936,77	$9\frac{1}{2}$
11	531,47	536,30	208,37	213,41	911,09	915,87*	$10\frac{1}{2}$
12	560,54	566,19	212,73	218,55	889,92*	895,53	$11\frac{1}{2}$
13	589,28*	595,95	217,08*	223,84	869,46	876,01	$12\frac{1}{2}$
14	617,71*	625,14	221,71*	229,30*	849,59*	857,00	$13\frac{1}{2}$
15	645,54*	653,77	226,26*	234,75	830,26*	838,96*	$14\frac{1}{2}$
16	672,66*	681,72*	230,85*	239,89	811,40*	820,82*	$15\frac{1}{2}$
17	698,85	709,04*	235,12*	245,09	792,92*	803,22	$16\frac{1}{2}$
18	724,27	735,48*	239,22*	249,13*	775,14*	786,09*	$17\frac{1}{2}$
19	748,45	760,89*	243,12*	253,34*	756,89	769,35*	$18\frac{1}{2}$
20	771,49	785,01*			739,39	752,83*	$19\frac{1}{2}$
21	793,07	807,69*			721,72	736,52*	$20\frac{1}{2}$
22	813,08	828,76*			704,16	719,74*	$21\frac{1}{2}$
23	831,30	848,12*			686,36*	703,21*	$22\frac{1}{2}$
24	847,29				668,37	686,36*	$23\frac{1}{2}$
25	860,75				649,72	669,17*	$24\frac{1}{2}$
26	871,58				630,37		$25\frac{1}{2}$
27	879,45*				610,08		$26\frac{1}{2}$
28	883,64*				588,33		$27\frac{1}{2}$
29	883,64*				565,28		$28\frac{1}{2}$
30					539,67		$29\frac{1}{2}$
31					512,03		$30\frac{1}{2}$

K	$Q_{R_{12d}}$	$Q_{R_{12c}}$	$P_{Q_{1c2d}}$	$P_{Q_{1d2c}}$	J
2	23 185,33*	23 185,33*	—	—	$1\frac{1}{2}$
3		185,33*	23 102,23	23 101,32	$2\frac{1}{2}$
4			076,44	075,60	$3\frac{1}{2}$
5				050,18	$4\frac{1}{2}$
6			026,97		$5\frac{1}{2}$

$B^2\Sigma^+$ und $C^2\Sigma^-$ -Termen, die bis jetzt nicht feststellbar waren, bestimmt werden konnten. Es wirkte sich nämlich sehr günstig aus, daß z. B. in den $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -Banden nur sehr wenige Linien zusammenfallen und das Spektrum ziemlich frei von Verunreinigungen ist. Bekanntlich stellt in einer $^2\Sigma - ^2\Pi$ -Bande die Differenz $\Delta_2 F'_1(K) - \Delta_2 F'_2(K)$ den Zuwachs von $(K-1)$ bis $(K+1)$, die halbierte Summe dieser Differenzen von $K=1$ bis K den Verlauf der Aufspaltung des $^2\Sigma$ -Zustandes dar. In den $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -Banden erwiesen sich diese Summen proportional zu K , mit dem Proportionalitätsfaktor $-0,0285 \text{ cm}^{-1}$. Nachdem die

Tabelle 6. $A^2\Delta - X^2\Pi$ (2, 2).

K	R_{1dc}	R_{1cd}	Q_{1c}	Q_{1d}	P_{1dc}	P_{1cd}	J
1	23 169,49*	23 169,49*	—	—	—	—	$1\frac{1}{2}$
2	197,31*	197,31*	23 118,04*	23 118,04*	—	—	$2\frac{1}{2}$
3	224,53*	224,53*	119,23*	119,23*	23 040,32*	23 040,32*	$3\frac{1}{2}$
4	250,98	251,70	119,78*	120,47*	014,66	015,42*	$4\frac{1}{2}$
5	277,23	278,19	120,47*	121,14*	22 989,26	22 990,15	$5\frac{1}{2}$
6	303,01	304,47	121,14*	122,25*	963,88	965,27	$6\frac{1}{2}$
7	328,63*	330,41*	121,14*	122,98*	938,68	940,47*	$7\frac{1}{2}$
8	353,65	355,75*	121,14*	123,67*	913,71	915,87*	$8\frac{1}{2}$
9	378,17	380,90	121,14*	124,26*	888,68*	891,49	$9\frac{1}{2}$
10	402,13	405,76	120,47*	124,49*	863,79	867,24	$10\frac{1}{2}$
11	424,91*	429,67	119,78*	124,49*	838,96*	843,32	$11\frac{1}{2}$
12	447,58	452,66	119,23*	124,49*	814,24	819,45	$12\frac{1}{2}$
13	468,90*	474,60*	118,20*	124,26*	789,68*	795,43	$13\frac{1}{2}$
14	488,93*	495,17*	115,79*	122,98*	764,84*	771,50	$14\frac{1}{2}$
15	507,64*	515,35*	113,03*	120,47*	739,85*	747,36*	$15\frac{1}{2}$
16	524,74*	533,52*	109,38*	118,20*	714,65*	723,29	$16\frac{1}{2}$
17	540,65	550,06*	104,87	114,36*	689,14*	698,72*	$17\frac{1}{2}$
18	554,22	564,69*	099,13	109,38*	663,07*	673,67*	$18\frac{1}{2}$
19	565,38*	577,18*	092,07	103,46*	636,64	648,10*	$19\frac{1}{2}$
20	574,93	587,31*	083,08	095,65*	609,31	621,65*	$20\frac{1}{2}$
21	581,18		071,89	086,07*	580,76	594,30*	$21\frac{1}{2}$
22	584,39*			074,38*	551,22	565,75*	$22\frac{1}{2}$
23	584,39*			060,07*	520,17		$23\frac{1}{2}$
24	579,75			042,30*	487,19		$24\frac{1}{2}$
25	570,94			020,97	452,10		$25\frac{1}{2}$
26				22 996,59	414,34		$26\frac{1}{2}$
27					373,38		$27\frac{1}{2}$

theoretische Formel für die Dublettaufspaltung von $^2\Sigma$ -Termen $\gamma(K + \frac{1}{2})$ ist, wurde in Fig. 1 zu dem jeweiligen Wert der Summen noch $\gamma/2$ addiert und diese durch Kreise bezeichnet; die Gerade entspricht den Werten $-0,0285(K + \frac{1}{2})$.

Die Aufspaltungen in den $X^2\Pi_c$ - und $X^2\Pi_d$ -Termen bis $K = 19$ wurden durch Subtrahieren der $\gamma(K + \frac{1}{2})$ -Werte von den entsprechenden Dublettendifferenzen der Linien in den $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -Banden erhalten. Durch Kombination der $^2\Pi$ -Aufspaltungswerte mit den Dublettendifferenzen der Linien der (0,0) $A^2\Delta - X^2\Pi$ -Bande berechnet man die $\Delta v_{12}(K)$ -Werte des $A^2\Delta$ -Zustandes. Diese Werte sind anfangs negativ, schlagen aber bei etwa $K = 10$ in positive Richtung über und nähern sich ersichtlich der Geraden $\gamma(K + \frac{1}{2})$ mit $\gamma = +0,021 \text{ cm}^{-1}$. Da die (0,0) $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -Bande nur bis $K' = 19$ geht, konnte auch die Aufspaltung des $A^2\Delta$ -Terms nur bis $K = 20$ berechnet werden. Wenn man mit dem angegebenen γ -Wert gegen höhere Quantenzahlen extrapoliert, können auch die Spinaufspaltungen der $X^2\Pi_c$ - und $X^2\Pi_d$ -Endterme bestimmt werden. Sie nähern sich ebenfalls Geraden, und zwar mit $\gamma_c = -0,026$ und

$\gamma_d = -0,006 \text{ cm}^{-1}$. Fig. 2 stellt das gesamte Aufspaltungsbild des $X^2\Pi$ -Terms dar.

Die Meßdaten der $C^2\Sigma - X^2\Pi$ -Banden sind etwas weniger genau, als die der anderen Banden, die R - und P -Linien sind von $K = 11$ bis

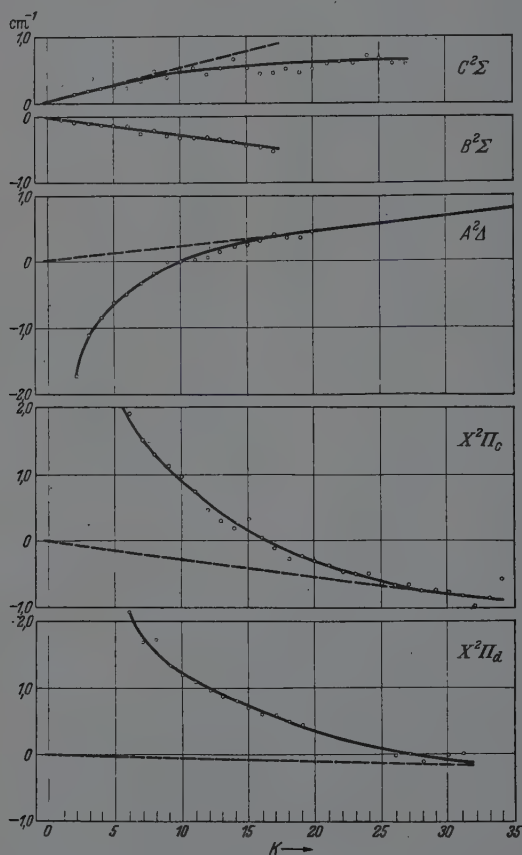


Fig. 1. Spindublett-Aufspaltungen in den CH-Molekültermen.

$K = 15$ nicht aufgelöst. Entsprechend zeigen die $\Delta_2 F'_1(K) - \Delta_2 F'_2(K)$ -Differenzen eine größere Streuung und sind von $K = 11$ bis 15 gleich Null, wodurch ihre Summe verfälscht wird; jedenfalls kann aber festgestellt werden, daß das Anwachsen der Dublettaufspaltung gegen höhere Rotations-

Tabelle 6 (Fortsetzung).

K	$R_2 dc$	$R_2 cd$	$Q_2 c$	$Q_2 d$	$P_2 dc$	$P_2 cd$	J
1	23 189,12*	23 189,12*	—	—	—	—	$1\frac{1}{2}$
2	203,77*	204,18*	23 125,26*	23 125,26*	—	—	$1\frac{1}{2}$
3	228,69*	229,30*	122,98*	123,67*	23 045,62	23 046,10	$2\frac{1}{2}$
4	253,88*	254,96	122,98*	124,26*	018,16*	019,34	$3\frac{1}{2}$
5	279,84	280,93	122,98*	124,49*	22 992,02	22 993,38	$4\frac{1}{2}$
6	305,26	306,74	122,98*	124,49*	965,78	967,77	$5\frac{1}{2}$
7	330,41*	332,39	122,98*	125,26*	940,47*	942,48	$6\frac{1}{2}$
8	355,21	357,76*	122,98*	125,56*	914,81*	917,66	$7\frac{1}{2}$
9	379,27	382,42	122,98*	125,56*	889,92*	892,74	$8\frac{1}{2}$
10	402,96	406,90	122,25*	125,56*	864,72	868,46	$9\frac{1}{2}$
11	425,88	430,54*	121,14*	125,56*	839,67	844,21	$10\frac{1}{2}$
12	447,98	453,31	119,78*	125,26*	814,66	820,27*	$11\frac{1}{2}$
13	468,90*	475,27	118,20*	124,49*	789,68*	796,15	$12\frac{1}{2}$
14	488,93*	496,01	115,79*	123,67*	764,84*	772,02	$13\frac{1}{2}$
15	507,64*	515,35*	113,03*	121,14*	739,85*	747,67	$14\frac{1}{2}$
16	524,50	533,52*	109,38*	118,20*	714,65*	723,53	$15\frac{1}{2}$
17	540,32	550,06*	104,54	114,36*	689,14*	698,72*	$16\frac{1}{2}$
18	553,81	564,69*	098,73	109,38*	662,87	673,67*	$17\frac{1}{2}$
19	564,69*	577,18*	091,55	103,46*	636,20	648,10*	$18\frac{1}{2}$
20	574,29	587,31*	082,71	095,65*	608,76	621,65*	$19\frac{1}{2}$
21	580,53		071,36	086,07*	580,24	594,30*	$20\frac{1}{2}$
22	583,67			074,38*	550,46	565,75*	$21\frac{1}{2}$
23	583,23			060,07*	519,35		$22\frac{1}{2}$
24	578,80			042,30*	486,45		$23\frac{1}{2}$
25	569,86			020,54	451,15		$24\frac{1}{2}$
26				22 995,86	413,37		$25\frac{1}{2}$
27					372,25		$26\frac{1}{2}$

quantenzahlen durchaus nicht linear ist. Die Dublettaufspaltung ist daher ermittelt worden, indem die Dublettdifferenzen der Bandenlinien des $C^2\Sigma^- - X^2\Pi$ -Systems mit der Aufspaltung des $X^2\Pi$ -Endterms kombiniert wurden. Die so erhaltene Aufspaltung des $C^2\Sigma^-$ -Terms verläuft, im Einklang mit dem obigen Befund, nicht linear; wenn nur die Terme mit allerniedrigsten K -Quantenzahlen berücksichtigt werden, erhält man $\gamma = 0,048 \text{ cm}^{-1}$.

Nachdem sich erwiesen hatte, daß die $^2\Sigma$ CH-Terme meßbare Spindublettaufspaltung besitzen, mußte man mit entsprechenden Aufspaltungen in den CD-Termen rechnen. Da aber die meisten Linien der $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -CD-Banden unaufgespalten sind, konnte dies in CD nicht festgestellt werden. Auch am $C^2\Sigma^-$ CD-Term konnte die Dublettaufspaltung nicht bestimmt werden, weil die Linien der $C^2\Sigma^- - X^2\Pi$ -Banden bis etwa $K = 14$ nicht aufgespalten sind. Bildet man von hier an die Summen der halben Differenzen aus $\Delta_2 F'_1(K)$ und $\Delta_2 F'_2(K)$, so ergibt sich, daß die Aufspaltungen ein Maximum durchlaufen. In Fig. 1 der Arbeit über CD stellen also die Ordinaten nicht allein die Dublettaufspaltungen des $A^2\Delta$ -Terms dar,

Tabelle 7. Rotationskonstanten.

Term	B_v	$D_v \cdot 10^3$
$X^2\Pi \quad v = 0$	14,190	1,43
	13,655	1,39
	13,122	1,39
$A^2\Delta \quad v = 0$	14,577	1,56
	13,907	1,58
	13,182	1,65
$B^2\Sigma^+ \quad v = 0$	12,645	2,22
	11,160	3,28
$C^2\Sigma^- \quad v = 0$	14,257	1,58
	13,513	1,70

Tabelle 8. Nullstellen.

System	Band	Nullstelle
$A^2\Delta - X^2\Pi$	0, 0	23180,4
	1, 1	23185,1
	2, 2	23120,0
$B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	0, 0	25712,4
	1, 0	27507,3
	1, 1	24774,3
$C^2\Sigma^- - X^2\Pi$	0, 0	31792,3
	1, 1	31671,8

sondern die Differenz der Aufspaltungen der $A^2\Delta$ - und $C^2\Sigma^-$ CD-Terme. Ebenso ist auch in Fig. 2 das Aufspaltungsbild des $X^2\Pi$ CD-Grundzustandes mit den Aufspaltungen der $^2\Sigma$ -Terme behaftet.

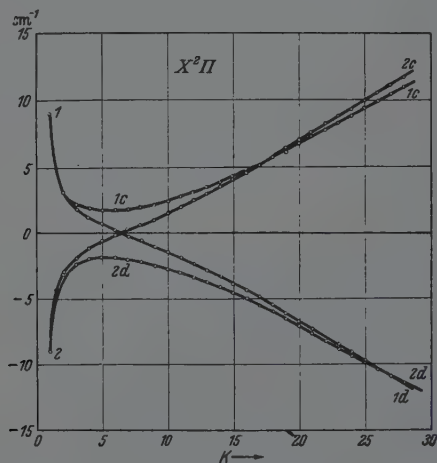


Fig. 2.

Aufspaltungsbild des $X^2\Pi$ ($v=0$)-Grundzustandes.

Vorliegende Untersuchung ist unter Mitwirkung des Herrn Privatdozenten Dr. R. Schmid im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften durchgeführt worden. Dieses Institut verdankt einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft und steht unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány.

Die Wärmeleitfähigkeit und die thermoelektrischen, galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte des isotropen Metalles im transversalen Magnetfeld.

Von Max Kohler.

(Eingegangen am 19. Juni 1941.)

Im beliebig starken magnetischen Querfeld werden untersucht: Wärmeleitfähigkeit, die thermoelektrischen Erscheinungen und die transversalen galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte. Vorausgesetzt wird dabei das isotrope Elektronengas mit einer von der Energie abhängigen freien Weglänge und hohe Temperaturen. Es erweist sich als notwendig, im Magnetfeld die adiabatische Wärmeleitung, Thermokraft, Peltier-Konstante und Thomson-Wärme von den entsprechenden isothermen Größen zu unterscheiden. Während sich die Wärmeleitfähigkeit und die thermoelektrischen Konstanten unter isothermen Versuchsbedingungen im isotropen Elektronengas im Magnetfeld ändern, bleiben diese Effekte unter adiabatischen Bedingungen im Magnetfeld unverändert. Die experimentell beobachtete Änderung der therm. Leitung und der Thermokräfte im Magnetfeld unter adiabatischen oder nahezu adiabatischen Versuchsbedingungen, ist auf die Bindung der Elektronen und sonstige Anisotropien zurückzuführen. Für das isotrope Elektronengas gelten im Magnetfeld streng die Thomsonschen thermodynamischen Beziehungen zwischen den verschiedenen thermoelektrischen Effekten. Die galvanomagnetischen und thermomagnetischen Konstanten werden vom Magnetfeld unabhängig. Zwischen dem Thomson-Koeffizienten ohne Magnetfeld und der Konstanten des Ettingshausen-Effektes ergibt sich ein einfacher Zusammenhang. Für die Alkalien wird eine positive Ettingshausen-Konstante vorausgesagt. Das Vorzeichen des Ettingshausen-Nernst-Effektes ist unter den gemachten Voraussetzungen stets negativ.

Die thermoelektrischen Erscheinungen im transversalen Magnetfeld haben bisher noch keine explizite Behandlung im Rahmen der modernen Metalltheorie erfahren. Eine Untersuchung allgemeinerer Art von Meixner¹⁾ beschäftigt sich mit der Gültigkeit der thermodynamischen Beziehungen von Thomson im Magnetfeld im Falle höherer Temperaturen ($T > \Theta$, wo Θ die charakteristische Temperatur des Metalls). Hierbei ergibt sich die interessante Feststellung, daß die aus dem 2. Hauptsatz folgende Thomsonsche Relation im allgemeinen in Fortfall kommt. Es soll die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sein, die Wärmeleitfähigkeit und die thermoelektrischen, galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte im Falle des isotropen und freien Elektronengases für beliebige Stärken des transversalen Magnetfeldes in hohen Temperaturen ($T \gg \Theta$, näherungsweise gelten die Ergebnisse auch schon in höheren Temperaturen $T > \Theta$) zu

¹⁾ J. Meixner, Ann. d. Phys. **35**, 701, 1939.

untersuchen. Die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter werde lediglich durch eine von der Energie E abhängige Stoßzeit $\tau(E)$ beschrieben. Über die Energieabhängigkeit dieser Stoßzeit werde keine spezielle Voraussetzung gemacht. Die transversalen galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte wurden für kleine Magnetfelder (d. h. bei Beschränkung auf lineare Glieder im Magnetfeld) und im Spezialfall einer von der Energie unabhängigen freien Weglänge bekanntlich schon von Frank¹⁾ untersucht. Die Verallgemeinerung der Frankschen Betrachtungen auf eine beliebig von der Energie abhängige Weglänge erscheint schon deshalb wichtig, da die wellenmechanische Stoßtheorie in hohen Temperaturen eine zu E^2 proportionale Weglänge liefert. Es werden sich bei diesen Untersuchungen interessante Zusammenhänge über die Vorzeichen der Transversaleffekte ergeben.

Schon von Frank ist darauf hingewiesen worden, daß man die sogenannten adiabatischen Transversaleffekte streng von den isothermen zu unterscheiden hat. Dasselbe ergibt sich im Laufe der Untersuchungen auch für die Wärmeleitfähigkeit und die thermoelektrischen Erscheinungen. Man hat im Magnetfeld adiabatische Thermokraft und Wärmeleitfähigkeit, adiabatischen Thomson-Koeffizienten und Peltier-Koeffizienten von entsprechenden isothermen Größen streng zu unterscheiden. Die Unterschiede zwischen entsprechenden adiabatischen und isothermen Größen können, wie wir sehen werden, in vielen Fällen sehr groß sein. Es ist daher auch von experimenteller Seite aus genau darauf zu achten, welche Versuchsbedingungen im einzelnen vorliegen, da sonst die Ergebnisse verschiedener Autoren, aber unter Umständen auch schon die Resultate an verschiedenen Probestücken nicht genau miteinander verglichen werden können.

I. Die allgemeinen Formeln für den el. und therm. Strom im Falle freier Elektronen im transversalen Magnetfeld.

Das Magnetfeld habe die z -Richtung. Die gestörte Verteilungsfunktion der Elektronen ist dann $f = f_0 + v_x \cdot \chi_1 + v_y \cdot \chi_2$, wobei χ_1 und χ_2 Funktionen der Energie E sind, die in folgender Weise mit den el. Feldkomponenten F_x , F_y und den Komponenten des Temperaturgradienten zusammenhängen²⁾:

$$\chi_1 = -\tau(E) \frac{f_1 + B f_2}{1 + B^2}, \quad \chi_2 = -\tau(E) \frac{f_2 - B f_1}{1 + B^2} \quad \left(B = \frac{\tau e H}{m c} \right)$$

¹⁾ N. H. Frank, ZS. f. Phys. **63**, S. 596, 1931. — ²⁾ A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys. **24**, 2. Teil, Ziffer 7.

mit:

$$f_1 = e \left[F_x + \frac{1}{e} \left(D - \frac{E}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] \frac{\partial f_0}{\partial E},$$

$$f_2 = e \left[F_y + \frac{1}{e} \left(D - \frac{E}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial y} \right] \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad \left(D = \frac{\xi}{T} - \frac{\partial \xi}{\partial T} \right).$$

Führen wir die Abkürzungen $\Phi_x = F_x + \frac{D}{e} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$ und $\Phi_y = F_y + \frac{D}{e} \cdot \frac{\partial T}{\partial y}$ ein, so folgt in bekannter Weise für die el. und therm. Stromdichte:

$$J_x = A e \left[I_1^{(3/2)} e \Phi_x - I_1^{(5/2)} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} + I_2^{(3/2)} e \Phi_y - I_2^{(5/2)} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \right], \quad (1a)$$

$$J_y = A e \left[I_1^{(3/2)} e \Phi_y - I_2^{(5/2)} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial y} - I_2^{(3/2)} e \Phi_x + I_2^{(5/2)} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right], \quad (1b)$$

$$Q_x = A \left[I_1^{(5/2)} e \Phi_x - I_1^{(7/2)} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} + I_2^{(5/2)} e \Phi_y - I_2^{(7/2)} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \right], \quad (2a)$$

$$Q_y = A \left[I_1^{(5/2)} e \Phi_y - I_1^{(7/2)} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial y} - I_2^{(5/2)} e \Phi_x + I_2^{(7/2)} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right]. \quad (2b)$$

Hierin ist:

$$A = \frac{8\pi}{3} \frac{\sqrt{8m}}{h^3}, \quad I_1^{(n)} = - \int_0^\infty \frac{\partial f_0}{\partial E} E^n \frac{\tau(E)}{1+B^2} dE, \quad I_2^{(n)} = - \int_0^\infty \frac{\partial f_0}{\partial E} E^n \frac{\tau(E) B}{1+B^2} dE.$$

Die Größe m ist die Elektronenmasse, e die Ladung des Elektrons. Die Berechnung der Integrale $I_1^{(n)}$ und $I_2^{(n)}$ erfolgt in bekannter Weise. Es ergibt sich:

$$I_1^{(n)} = \frac{\xi^n \tau(\xi)}{1+B_\xi^2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \left[n(n-1) + 2n \frac{1-B_\xi^2}{1+B_\xi^2} \cdot \frac{\tau'(\xi)}{\tau(\xi)} \cdot \xi + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1-B_\xi^2}{1+B_\xi^2} \cdot \frac{\tau''(\xi)}{\tau(\xi)} \cdot \xi^2 + 2B_\xi^2 \frac{B_\xi^2-3}{(1+B_\xi^2)^2} \cdot \left(\frac{\tau'(\xi)}{\tau(\xi)} \right)^2 \cdot \xi^2 \right] \right\}, \quad (3a)$$

$$I_2^{(n)} = \frac{\xi^n \cdot \tau(\xi) B_\xi}{1+B_\xi^2} \cdot \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \left[n(n-1) + \frac{4n}{1+B_\xi^2} \cdot \frac{\tau'(\xi)}{\tau(\xi)} \cdot \xi + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{2}{1+B_\xi^2} \cdot \frac{\tau''(\xi)}{\tau(\xi)} \cdot \xi^2 + 2 \frac{1-3B_\xi^2}{(1+B_\xi^2)^2} \cdot \left(\frac{\tau'(\xi)}{\tau(\xi)} \right)^2 \cdot \xi^2 \right] \right\}. \quad (3b)$$

Hierin ist γ eine Abkürzung für kT/ξ_0 , wo ξ_0 die Fermische Grenzenergie am absoluten Nullpunkt bedeutet, und B_ξ eine Abkürzung von $\frac{\tau(\xi) \cdot eH}{mc}$. Für spätere Zwecke setzen wir:

$$I_1^{(n)} = Z_1^{(n)} \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 C_1^{(n)} \right) \quad \text{und} \quad I_2^{(n)} = Z_2^{(n)} \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 C_2^{(n)} \right). \quad (3c)$$

2. Die isothermen Effekte.

Unter isothermen Effekten wollen wir solche verstehen, bei denen senkrecht zum Versuchsstab kein Temperaturgefälle vorhanden ist. Wenn wir den Versuchsstab immer in die x -Richtung legen, so ist also $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$. Außerdem ist immer $J_y = 0$. Aus (1a) und (1b) folgt dann:

$$\begin{aligned} e\Phi_x \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 C_1^{(3/2)}\right) + e\Phi_y \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 C_2^{(3/2)}\right) B_\zeta &= \frac{J_x}{A e Z_1^{(3/2)}} + \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 C_1^{(5/2)}\right), \\ -e\Phi_x \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 C_2^{(3/2)}\right) B_\zeta + e\Phi_y \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 C_1^{(3/2)}\right) &= -\frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 C_2^{(5/2)}\right) B_\zeta. \end{aligned}$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt durch Auflösung nach $e\Phi_x$ und $e\Phi_y$:

$$\begin{aligned} e\Phi_x &= \frac{J_x}{A e Z_1^{(3/2)} (1 + B_\zeta^2)} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \left[C_1^{(3/2)} - 2 \frac{C_1^{(3/2)} + C_2^{(3/2)} B_\zeta^2}{1 + B_\zeta^2} \right] \right\} + \\ &+ \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \frac{C_1^{(5/2)} - C_1^{(3/2)} + B_\zeta^2 (C_2^{(5/2)} - C_2^{(3/2)})}{1 + B_\zeta^2} \right]. \quad (4a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e\Phi_y &= \frac{J_x}{A e Z_1^{(3/2)} (1 + B_\zeta^2)} B_\zeta \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \left(C_2^{(3/2)} - 2 \frac{C_1^{(3/2)} + C_2^{(3/2)} B_\zeta^2}{1 + B_\zeta^2} \right) \right] + \\ &+ \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \frac{B_\zeta}{1 + B_\zeta^2} [C_1^{(5/2)} - C_2^{(5/2)} + C_2^{(3/2)} - C_1^{(3/2)}]. \quad (4b) \end{aligned}$$

Gehen wir mit diesen Ausdrücken für Φ_x und Φ_y in Q_x ein, so folgt:

$$\begin{aligned} Q_x &= \frac{\zeta}{e} J_x \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \frac{C_1^{(5/2)} - C_1^{(3/2)} + (C_2^{(5/2)} - C_2^{(3/2)}) B_\zeta^2}{1 + B_\zeta^2} \right] + \\ &+ A Z_1^{(5/2)} \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 [2 C_1^{(5/2)} - C_1^{(3/2)} - C_1^{(7/2)}]. \quad (4c) \end{aligned}$$

Bedeutet n die Anzahl von Elektronen pro cm^3 , so ist:

$$n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{m}{h}\right)^3 \cdot \left(\frac{2\zeta_0}{m}\right)^{3/2}.$$

Dies kann in genügender Näherung auch geschrieben werden:

$$n = A m Z_1^{(3/2)} \frac{1 + B_\zeta^2}{\tau(\zeta_0)}. \quad (4d)$$

I. Die isotherme Wärmeleitfähigkeit. Für $J_x = 0$ folgt aus (4c) und (4d):

$$Q_x = -\frac{\pi^2}{8} \cdot k^2 \cdot T \cdot \frac{n \tau(\zeta_0)}{m(1 + B_\zeta^2)}.$$

Für die isotherme Wärmeleitfähigkeit folgt damit:

$$\lambda_{\text{isotherm}} = \frac{\pi^2}{3} \cdot k^2 T \frac{n \cdot \tau(\zeta_0)}{m(1+B_{\zeta_0}^2)}. \quad (4e)$$

2. Die isotherme Thermokraft. Aus (4a) folgt für $J_x = 0$:

$$F_x - \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \cdot \frac{\zeta}{e T} \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{C_1^{(5/2)} - C_1^{(3/2)} + B_{\zeta}^2 (C_2^{(5/2)} - C_2^{(3/2)})}{1 + B_{\zeta}^2}.$$

Die Auswertung des Bruches nach Formel (3a) und (3b) ergibt:

$$F_x - \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e \zeta_0} \cdot \left(\frac{3}{2} + \frac{A'}{1+B_{\zeta_0}^2} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \left(A' = \frac{\tau'(\zeta_0) \cdot \zeta_0}{\tau(\zeta_0)} \right). \quad (4f)$$

3. Isothermer Thomson-Koeffizient. Aus (4a) folgt:

$$F_x - \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{J_x}{A e^2 Z_1^{(3/2)} (1+B_{\zeta}^2)} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \left[C_1^{(3/2)} - 2 \frac{C_1^{(3/2)} + C_2^{(3/2)} B_{\zeta}^2}{1+B_{\zeta}^2} \right] \right\} + \\ + \frac{\zeta}{e T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \cdot \frac{C_1^{(5/2)} - C_1^{(3/2)} + B_{\zeta}^2 (C_2^{(5/2)} - C_2^{(3/2)})}{1+B_{\zeta}^2}.$$

Die pro cm^3 und sec entwickelte Wärmemenge ist bekanntlich:

$$U = F_x J_x - \frac{\partial Q_x}{\partial x}.$$

Unter Verwendung von (4c) und bei Beschränkung auf die in J_x linearen Glieder folgt:

$$U = -J_x \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2 T}{e \zeta_0} \cdot \left[\frac{3}{2} + \frac{A'}{1+B_{\zeta_0}^2} + T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A'}{1+B_{\zeta_0}^2} \right) \right].$$

Damit ergibt sich für den Thomson-Koeffizienten:

$$\mu = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e \zeta_0} \left[\frac{3}{2} + \frac{A'}{1+B_{\zeta_0}^2} + T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A'}{1+B_{\zeta_0}^2} \right) \right]. \quad (4g)$$

4. Isothermer Peltier-Koeffizient. Es ergibt sich für den Peltier-Koeffizienten in bekannter Weise:

$$\Pi = \frac{\zeta}{e} \cdot \frac{\pi^2}{6} \cdot \gamma^2 \cdot \frac{C_1^{(5/2)} - C_1^{(3/2)} + (C_2^{(5/2)} - C_2^{(3/2)}) B_{\zeta}^2}{1+B_{\zeta}^2} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \right).$$

Die Auswertung dieses Ausdruckes nach den Formeln (3a) und (3b) ergibt:

$$\Pi = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2 T^2}{e \zeta_0} \cdot \left(\frac{3}{2} + \frac{A'}{1+B_{\zeta_0}^2} \right). \quad (4h)$$

Dieser hier angeschriebene Peltier-Koeffizient ist der direkten Messung nicht zugänglich. Für die Wärmeentwicklung in der Grenzfläche zweier Metalle ist die Differenz der beiden entsprechenden Koeffizienten (4h) maßgebend.

5. *Isothermer Ettingshausen-Nernst-Effekt.* Es ist dabei $J_x = 0$. Gesucht ist die transversale el. Feldstärke F_y . Aus (4b) folgt:

$$eF_y = \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} [C_1^{(5/2)} - C_2^{(5/2)} + C_2^{(3/2)} - C_1^{(3/2)}] \frac{B_\zeta}{1+B_\zeta^2}.$$

Nun ist $Q_x = -\lambda_{isotherm} \frac{\partial T}{\partial x}$, somit:

$$F_y = -\frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \frac{\zeta}{eT} \frac{1}{\lambda_{is}} Q_x [C_1^{(5/2)} - C_1^{(3/2)} + C_2^{(3/2)} - C_2^{(5/2)}] \frac{B_\zeta}{1+B_\zeta^2}.$$

Die Auswertung der Klammer nach (3a) und (3b) ergibt $-2A'$. Unter Benutzung des Wertes (4e) für die Wärmeleitfähigkeit erhält man für den isothermen Ettingshausen-Nernst-Koeffizienten:

$$A_{ENi} = \frac{1}{n \zeta_0 c} \cdot A'. \quad (4i)$$

3. Die adiabatischen Effekte.

Von adiabatischen Effekten wird dann gesprochen, wenn der Wärmestrom quer zum Versuchsstab oder Versuchsplättchen Null ist, also wenn $Q_y = 0$. Außerdem ist natürlich $J_y = 0$.

Die Bedingungen $J_y = Q_y = 0$ liefern:

$$\begin{aligned} e\Phi_y' \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 C_1^{(3/2)} \right] + \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \cdot \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 [C_1^{(3/2)} - C_1^{(5/2)}] \\ = e\Phi_x' B_\zeta \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 C_2^{(3/2)} \right] + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \cdot \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} B_\zeta (C_2^{(3/2)} - C_2^{(5/2)}) \\ e\Phi_y' \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 C_1^{(5/2)} \right] + \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \cdot [C_1^{(5/2)} - C_1^{(7/2)}] \\ = e\Phi_x' B_\zeta \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 C_2^{(5/2)} \right] + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \cdot B_\zeta (C_2^{(5/2)} - C_2^{(7/2)}). \end{aligned}$$

Die Auflösung dieser Gleichungen liefert:

$$\begin{aligned} \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial y} (C_1^{(3/2)} + C_1^{(7/2)} - 2C_1^{(5/2)}) = e\Phi_x' B_\zeta [C_1^{(5/2)} + C_2^{(3/2)} - C_1^{(3/2)} - C_2^{(5/2)}] + \\ + B_\zeta \cdot \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} [C_2^{(3/2)} + C_2^{(7/2)} - 2C_2^{(5/2)}]. \end{aligned}$$

Die Auswertung nach (3a) und (3b) ergibt:

$$C_1^{(3/2)} + C_1^{(7/2)} - 2C_1^{(5/2)} = C_2^{(3/2)} + C_2^{(7/2)} - 2C_2^{(5/2)} = +2.$$

Damit wird:

$$\frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial y} = e\Phi_x' B_\zeta \frac{C_1^{(5/2)} - C_1^{(3/2)} + C_2^{(3/2)} - C_2^{(5/2)}}{2} + B_\zeta \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5a)$$

und

$$e\Phi_x' = B_\zeta \left[e\Phi_x' \left(1 + \frac{\pi^2}{12} \gamma^2 K_1 \right) + \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\pi^2}{12} \gamma^2 K_2 \right] \quad (5b)$$

mit folgenden Abkürzungen:

$$K_1 = [C_2^{(5/2)} - C_1^{(5/2)}] [C_1^{(3/2)} - C_1^{(5/2)}] + [C_1^{(3/2)} - C_2^{(3/2)}] \cdot [C_1^{(5/2)} - C_1^{(7/2)}],$$

$$K_2 = [C_2^{(5/2)} - C_2^{(7/2)}] [C_1^{(3/2)} - C_1^{(5/2)}] - [C_1^{(5/2)} - C_1^{(7/2)}] \cdot [C_2^{(3/2)} - C_2^{(5/2)}].$$

$$\Phi'_x = F_x - \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial x} \quad \text{und} \quad \Phi'_y = F_y - \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial y}.$$

Nun setzt man die Werte für $\partial T / \partial y$ und Φ'_y in den Ausdruck für J_x und Q_x ein. Man erhält so:

$$J_x = A e^2 Z_1^{(3/2)} \left\{ \Phi'_x \left[1 + B_\zeta^2 + \frac{\pi^2}{12} \gamma^2 (2 C_1^{(3/2)} + 2 C_2^{(3/2)} B_\zeta^2 + K_1 B_\zeta^2 + K_3 B_\zeta^2) \right] + \right. \\ \left. + \frac{\zeta}{e T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\pi^2}{12} \gamma^2 [2 (C_1^{(3/2)} - C_1^{(5/2)}) + B_\zeta^2 (K_2 + 2 C_2^{(3/2)} - 2 C_2^{(5/2)})] \right\}$$

und

$$Q_x = A Z_1^{(5/2)} e \left\{ \Phi'_x \left[1 + B_\zeta^2 + \frac{\pi^2}{12} \gamma^2 \cdot (2 C_1^{(3/2)} + K_1 B_\zeta^2 + 2 C_2^{(3/2)} B_\zeta^2 + K_4 B_\zeta^2) \right] + \right. \\ \left. + \frac{\zeta}{e T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\pi^2}{12} \gamma^2 [2 (C_1^{(5/2)} - C_1^{(7/2)}) + B_\zeta^2 (K_2 + 2 C_2^{(5/2)} - 2 C_2^{(7/2)})] \right\}$$

mit den Abkürzungen:

$$K_3 = [C_2^{(3/2)} - C_2^{(5/2)}] [C_1^{(3/2)} + C_2^{(3/2)} - C_1^{(5/2)} - C_2^{(5/2)}],$$

$$K_4 = [C_2^{(5/2)} - C_2^{(7/2)}] [C_1^{(3/2)} + C_2^{(3/2)} - C_1^{(5/2)} - C_2^{(5/2)}].$$

Aus dem Ausdruck für J_x ergibt sich:

$$\Phi'_x = \frac{J_x}{A e^2 Z_1^{(3/2)} (1 + B_\zeta^2)} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \gamma^2 \cdot \frac{2 C_1^{(3/2)} + B_\zeta^2 (2 C_2^{(3/2)} + K_1 + K_3)}{1 + B_\zeta^2} \right] - \\ - \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \cdot \frac{\zeta}{e T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{C_1^{(3/2)} - C_1^{(5/2)} + B_\zeta^2 \left(\frac{K_2}{2} + C_2^{(3/2)} - C_2^{(5/2)} \right)}{1 + B_\zeta^2} \quad (5c)$$

Diesen Wert für Φ'_x nun in den Ausdruck für Q_x eingesetzt gibt:

$$Q_x = \frac{\zeta}{e} J_x \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \gamma^2 \cdot \frac{2 (C_1^{(5/2)} - C_1^{(3/2)}) + B_\zeta^2 (K_4 - K_3 + 2 C_2^{(5/2)} - 2 C_2^{(3/2)})}{1 + B_\zeta^2} \right] + \\ + A Z_1^{(5/2)} \frac{\zeta}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 [2 C_1^{(5/2)} - C_1^{(3/2)} - C_1^{(7/2)} + B_\zeta^2 (2 C_2^{(5/2)} - C_2^{(3/2)} - C_2^{(7/2)})].$$

Mit Hilfe von (3a) und (3b) folgt:

$$Q_x = \frac{\zeta}{e} J_x \left[1 + \frac{\pi^2}{3} \gamma^2 \left(\frac{3}{2} + A' \right) \right] - \frac{n \tau (\zeta_0)}{m} \cdot \frac{\pi^2}{3} \cdot k^2 \cdot T \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5d)$$

Für die pro sec und cm³ entwickelte Wärme erhält man:

$$U = + \frac{\pi^2}{6} \gamma^2 \cdot J_x \frac{\zeta}{e T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{C_1^{(5/2)} - C_1^{(3/2)} + B_\zeta^2 (K_4 - K_3 + \frac{K_2}{2} + C_2^{(5/2)} - C_2^{(3/2)})}{1 + B_\zeta^2} - \\ - \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{\zeta}{e} J_x \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{C_1^{(3/2)} - C_1^{(5/2)} + B_\zeta^2 \left(\frac{K_4 - K_3}{2} + C_2^{(5/2)} - C_2^{(3/2)} \right)}{1 + B_\zeta^2} \gamma^2 \right].$$

Unter Benutzung von (3a) und (3b) folgt:

$$U = + \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2 T}{e \zeta_0} \cdot \left[\frac{3}{2} + A' \right] J_x \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{\zeta_0}{e} J_x \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{3}{2} + A' \right) \cdot \gamma^2 \right]. \quad (5e)$$

1. *Adiabatische Wärmeleitfähigkeit.* Aus (5d) folgt für $J_x = 0$:

$$\lambda_{\text{adiabatisch}} = \frac{n \tau (\zeta_0)}{m} \cdot \frac{\pi^2}{3} k^2 T. \quad (6a)$$

2. *Adiabatische Thermokraft.* Aus (5c) ergibt sich:

$$E_x - \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2 T}{e \zeta_0} \left(\frac{3}{2} + A' \right) \cdot \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (6b)$$

3. *Adiabatischer Thomson-Koeffizient.* Aus (5e) erhält man unter der Annahme, daß die Größe A' unabhängig von der Temperatur ist:

$$\mu = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2 T}{e \zeta_0} \left(\frac{3}{2} + A' \right). \quad (6c)$$

4. *Adiabatischer Peltier-Koeffizient.* Aus (5e) folgt:

$$\Pi = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2 T^2}{e \zeta_0} \left(\frac{3}{2} + A' \right). \quad (6d)$$

5. *Adiabatischer Righi-Leduc-Effekt.* Mit $J_x = 0$ folgt aus (5a) in unserer Näherung:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = B_y \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Unter Verwendung des Ausdruckes (6a) für die Wärmeleitfähigkeit erhält man schließlich für den Righi-Leduc-Koeffizienten:

$$A_{RL} = \frac{3e}{n \pi^2 k^2 T c}. \quad (6e)$$

Da der Hall-Koeffizient durch $A_H = 1/nec$ gegeben ist, folgt die bekannte Beziehung:

$$\frac{A_H}{A_{RL}} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2}{e^2} T. \quad (6f)$$

6. *Adiabatischer Ettingshausen-Effekt.* ($\partial T / \partial x = 0$.) Gesucht wird die transversale Komponente des Temperaturgradienten. Aus (5a) folgt:

$$\frac{\zeta}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial y} = - \frac{\tau (\zeta) e^2 H}{m c} A' \cdot F_x.$$

Da

$$J_x = \sigma F_x = \frac{n e^2 \tau (\zeta_0)}{m} \cdot F_x$$

ist, so erhält man

$$\frac{\partial T}{\partial y} = - H J_x \frac{T}{n \zeta_0 c} \cdot A'.$$

Für die Eттingshausen-Konstante folgt damit unter Beachtung der üblichen Vorzeichenregeln:

$$A_E = \frac{T}{n \zeta_0 c} \cdot A' \quad (6g)$$

4. Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Erfahrung.

Es zeigt sich, daß man im Magnetfeld bei den sogenannten Effekten 2. Ordnung, das sind die therm. Leitfähigkeit, die Thermokraft, der Thomson-Effekt und die Peltier-Wärme, genau darauf zu achten hat, ob man es mit dem isothermen oder mit dem adiabatischen oder einem zwischen diesen beiden liegenden Effekt zu tun hat. Bei den Effekten 1. Ordnung, darunter fallen die el. Leitung und der Hall-Effekt, ist diese Komplikation nicht vorhanden, wenigstens solange nicht, als starke Entartung des Elektronengases vorliegt. Bei diesen Vorgängen unterscheiden sich die isothermen Koeffizienten von den entsprechenden adiabatischen nur um praktisch zu vernachlässigende Größen. Bei den praktisch in Anwendung kommenden Meßmethoden hat man es vielfach mit den adiabatischen Effekten zu tun. Je stärker sich die äußere Wärmeleitung beseitigen läßt, um so genauer liegen die adiabatischen Versuchsbedingungen vor.

Die adiabatische therm. Leitfähigkeit erfährt in unserem isotropen Elektronengasmodell keine Änderung im Magnetfeld, wie dies auch für die el. Leitfähigkeit gilt. Dies ist in Übereinstimmung mit der von Meixner¹⁾ bewiesenen Gültigkeit des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes im transversalen Magnetfeld. Unter isothermen Versuchsbedingungen tritt nach (4e) eine Zunahme des Wärmewiderstandes im Magnetfeld ein. Im Magnetfeld beliebiger Stärke ergibt sich für die relative Widerstandsänderung der Ausdruck:

$$\frac{\Delta w}{w_{H=0, is}} = \left(\frac{\tau(\zeta_0) \cdot eH}{mc} \right)^2.$$

Sie ist also im ganzen Feldstärkenbereich proportional zu H^2 .

Auch die thermoelektrischen Erscheinungen, die Thermokraft, Thomson- und Peltier-Effekt, zeigen unter adiabatischen Versuchsbedingungen keine Änderung im transversalen Magnetfeld. Wie bei der el. und therm. Leitung sind die tatsächlich beobachteten Änderungen der Leitfähigkeiten und der Thermokräfte im Magnetfeld auf die Bindung der Elektronen und sonstige Anisotropien der Metalle zurückzuführen, die wir ausdrücklich vernachlässigten. Unter isothermen Versuchsbedingungen ergeben sich, wie die

¹⁾ J. Meixner, Annalen d. Phys. **33**, S. 682, 1938.

Formeln (4f), (4g), (4h) aussagen, Änderungen der thermoelektrischen Konstanten im transversalen Magnetfeld. Für sehr große Magnetfelder $\left[\left(\frac{\tau(\zeta_0) \cdot eH}{m\mu_B}\right) \gg 1\right]$ zeigen diese Effekte Sättigung im Magnetfeld. Im übrigen gelten sowohl im adiabatischen als auch im isothermen Fall streng die thermodynamischen Relationen der Thermoelektrizität zwischen den verschiedenen Effekten. Für die adiabatischen Effekte sieht man das sofort ein, da sie ja durch das Magnetfeld nicht geändert werden. Für die isothermen Konstanten zeigt man dies auch leicht. Diese Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch zu den von Meixner festgestellten Aussagen über das Versagen der thermodynamischen Beziehungen zwischen den thermoelektrischen Effekten im Magnetfeld. Denn Meixners Betrachtungen beziehen sich auf den isothermen Effekt, und man kann auf Grund seiner Formeln leicht zeigen, daß im isotropen Elektronengas keine Abweichungen von den thermodynamischen Relationen zwischen den isothermen Größen vorkommen können.

Nun zur Diskussion der Ergebnisse über die Transversaleffekte. Ganz allgemein ergibt sich zunächst keine Feldstärkenabhängigkeit der verschiedenen Konstanten dieser Effekte, und zwar sowohl im isothermen als im adiabatischen Fall. Dieses Ergebnis hängt wieder eng mit der Vernachlässigung der Bindung der Elektronen und sonstiger Anisotropien zusammen. Die Righi-Leduc-Konstante erhält in Analogie zur Hall-Konstanten ein negatives Vorzeichen, was wieder mit der Vernachlässigung der Bindung der Elektronen verknüpft ist. Zwischen der Hall-Konstanten und der Righi-Leduc-Konstanten besteht die bekannte Beziehung (6f).

Das Vorzeichen des adiabatischen Ettingshausen-Nernst-Koeffizienten ist in unserem Fall nach Formel (6h) allgemein negativ. Tatsächlich sind die beobachteten Koeffizienten der einwertigen Edelmetalle auch negativ. Eine Ausnahme bildet Li, das nach Messungen von Smith¹⁾ eine positive Konstante besitzen soll.

Das Vorzeichen der Konstanten des Ettingshausen-Effektes hängt von dem Vorzeichen und der Größe von A' ab. Dieselbe Größe ist auch für das Vorzeichen der Thomson-Konstanten maßgebend. Bei den einwertigen Edelmetallen müssen wir im Rahmen unseres Modells annehmen, daß A' negativ ist, da der Thomson-Koeffizient positiv ist. Daher folgern wir aus (6g) für den adiabatischen Ettingshausen-Effekt dieser Metalle das negative Vorzeichen. Dies entspricht den Beobachtungen an Ag, Cu und Au. Bei den Alkalien ist der beobachtete Thomson-Koeffizient negativ, daher

¹⁾ A. W. Smith, Phys. Rev. 8, 79, 1916.

folgen wir einen positiven Wert für A' . Auch die wellenmechanische Stoßtheorie liefert unter vereinfachenden Annahmen ein positives A' . Bei den Alkalien, wo leider keine Messungen vorliegen, rechnen wir daher mit einer positiven Ettingshausen-Konstanten. (Eine Ausnahme bildet vielleicht wie oben Li.) In dem von Frank behandelten Spezialfall einer von der Energie unabhängigen Weglänge ist A' negativ und gleich $-0,5$.

Tabelle 1.

Metall	A'	
	berechnet aus Thomson-Koeffizient	berechnet aus Ettingshausen-Koeffizient
Cu	- 3,04	- 5,18
Ag	- 2,47	- 2,90
Au	- 2,70	- 2,14

In Tabelle 1 sind die aus dem Thomson-Koeffizienten und den Ettingshausen-Konstanten berechneten Werte für A' einander gegenübergestellt im Falle der einwertigen Edelmetalle. Die beobachteten Werte des Thomson-Koeffizienten stammen von Borelius und Gunneson¹⁾; die Werte von A_E von Unwin²⁾ (Ag und Cu) und von Hall³⁾ (Au).

Weiter besteht die bekannte Relation:

$$\frac{A_E}{T} = A_{EN},$$

die auch schon von Frank angegeben wurde.

Berlin, Erstes Institut für theoretische Physik der Universität.

¹⁾ G. Borelius und F. Gunneson, Ann. d. Phys. **65**, 520, 1921. —

²⁾ F. Unwin, Proc. Edinburgh **34**, 208, 1913/14. — ³⁾ E. H. Hall, Proc. Nat. Acad. **11**, 416, 1925.

Die Gammastrahlung der leichten Elemente bei Protonenbestrahlung.

Von N. Hole, J. Holtsmark und R. Tangen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juni 1941.)

Die Anregungsfunktionen der bei der Beschießung von leichten Atomkernen mit Protonen entstehenden Gammastrahlen wurden für die folgenden Elemente gemessen: Li, B, C, Na, Mg, Si, Cl. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengefaßt, zusammen mit den Ergebnissen von früher ausgeführten Versuchen über Be und P. Außer den bereits bekannten Resonanzen wurden mehrere neue festgestellt. In einigen Fällen konnten die Halbwertsbreiten festgestellt werden.

I. Einleitung.

Beim Beschießen der leichten Elemente mit Protonen werden Kernprozesse hervorgerufen, die in den meisten Fällen unter Ausstrahlung eines oder mehrerer Gammaquanten verlaufen. Diese Prozesse zeigen Resonanzcharakter. Bezeichnet man den beschossenen Kern mit ${}_aX^b$, so verläuft die erste Stufe des eingeleiteten Kernprozesses wie folgt:



Die Resonanzstellen entsprechen den Energieniveaus des Korns ${}_{a+1}Y^{b+1}$. Messungen von Anregungskurven geben daher Aufschluß sowohl über die Dynamik der Prozesse wie über die Energieniveaus der Kerne.

In früheren Mitteilungen (1, 2, 3, 4) haben wir bereits die Ergebnisse einiger Untersuchungen über die von Protonen erzeugten Gammastrahlen mitgeteilt. In der vorliegenden Mitteilung sollen diese durch Messungen an den Elementen Li, B, C, Na, Mg, Al, Si, Cl ergänzt werden.

2. Apparatur.

Hochspannung. Als Hochspannungsquelle für die Beschleunigung der Protonen dient der van de Graaff-Generator des Instituts, der anderswo beschrieben ist (5). Die Spannungsmessung geschah durch einen nach den Angaben von Hafstad, Heydenburg und Tuve (6) gebauten koronageschützten Hochohmwiderstand von $1,5 \cdot 10^{10} \Omega$. Um eine möglichst genaue Ablesung der Spannung zu ermöglichen, haben wir den Strom in dem Hochohmwiderstand nach einem Kompensationsverfahren gemessen. Das zur Ablesung benutzte Galvanometer hatte eine kurze Schwingungsdauer und gab einen Ausschlag von 2 mm pro kV. Die Spannung wurde durch einen selbsttätigen Spannungsregler gesteuert, der nach einem von Mc Kibben (7) angegebenen Prinzip arbeitet.

Die Genauigkeit der absoluten Spannungsmessung liegt innerhalb $\pm 1\%$, da man bei der Messung des Hochohmwiderstandes mit dieser Unsicherheit rechnen muß. Der Fehler der relativen Spannungsskala ist jedoch bei den meisten Spannungen kleiner. Der Unterschied ist bei den höchsten Spannungen oberhalb 500 kV am größten, weil die Messungen dort leicht durch Entladungen gestört werden.

Entladungsrohr. Die Konstruktion des Entladungsrohres geht aus Fig. 1 hervor. Das horizontal aufgestellte Rohr ist ein 1,5 m langes und

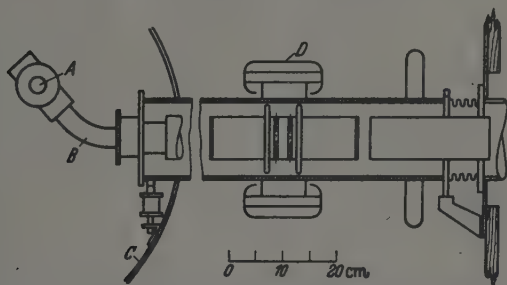


Fig. 1. Vereinfachte Skizze von Entladungsrohr und Ionenquelle.
A Ionenquelle, B Trennkammer (Magnet nicht eingetragen), C Hochspannungselektrode, D Koronaszuttring.

15 cm weites Rohr aus Geräteglas, in dem fünf Zylinderelektroden befestigt sind. Das eine Ende ist mit Hilfe eines Federungskörpers an der Wand befestigt, während das andere Ende im Generator auf dicke Gummiklötze gelagert ist. Das Rohr ist dadurch praktisch erschütterungsfrei.

Ionenquelle. Die Ionenquelle ist eine Kapillarquelle nach Tuve, Dahl und Hafstad (8). Um eine homogene Anfangsgeschwindigkeit der Protonen zu sichern, sowie um die volle Protonenausbeute der Ionenquelle ausnutzen zu können, ohne den Hochspannungsgenerator unnötig zu belasten, wurde eine magnetische Trennanordnung gebaut, die eine Trennung der Protonen von den übrigen Ionen vor der Beschleunigung herbeiführt und einen nur aus homogenen Protonen bestehenden Strahl in das Rohr eintreten läßt. Die Ionenquelle und die Trennanordnung sind in Fig. 1 abgebildet. Diese Anordnung ist anderswo näher beschrieben (9). Nach der Beschleunigung wird der Protonenstrahl nochmals magnetisch abgelenkt. Aus den Bewegungen des Ionenfleckes auf einem Quarzschirm kann man schließen, daß die Schwankungen der Generatorspannung kleiner als $\pm 1/2\%$ sind.

Da der Protonenstrom nicht konstant ist, wird er durch einen Stromintegrator gemessen. Dieser besteht aus einem Kondensator, der vom

Strom aufgeladen wird und sich über eine Glimmlampe entlädt. Die Zahl der Entladungen wird gezählt, sie ist proportional zu der Gesamtladung der Protonen. Die Glimmlampe hat sich für diesen Zweck besser bewährt als die gewöhnlich verwendete Thyatronröhre, sie hat einen kleineren Kriechstrom und bessere zeitliche Konstanz.

Messung der Gammastrahlen. Bei der Messung der Intensität der Gammastrahlen haben wir stets einzelne Zählrohre verwendet, da man in dieser Weise eine wesentlich größere Anzahl Impulse registrieren kann als bei der Koinzidenzmethode. Das Zählrohr wurde so nahe wie möglich an die Strahlungsquelle angebracht und stand bei allen Versuchen in demselben Abstand davon. Durch eine Abschirmung von 5 cm Blei nach allen Seiten wurde der Nulleffekt des Zählrohres auf die Hälfte heruntergedrückt.

Die Herstellung der Scheiben. Für die Herstellung der Scheiben wurden Stoffe von größter Reinheit benutzt. Von Li, B, Na, Mg, Al wurden dünne Scheiben durch Aufdampfen in vacuo auf Kupferscheiben, deren Oberflächen durch Abdrehen gereinigt waren, hergestellt. Außerdem wurden dicke Scheiben aus LiOH, B, NaOH, Mg, Al benutzt. Für die Versuche über Kohlenstoff benutzten wir zuerst dünne Scheiben, die durch Eindampfen von Aquadaglösungen hergestellt wurden. Später haben wir dünne in vacuo aufgedampfte Kaliumscheiben mit CO_2 behandelt und die dadurch entstandenen Scheiben von K_2CO_3 beschossen. Bei dieser Herstellungsweise ist eine gleichmäßige Dicke gesichert.

3. Ergebnisse.

Lithium. Bei Beschießung von Li mit Protonen wird eine intensive Gammastrahlung emittiert, über welche viele Arbeiten veröffentlicht worden sind. Wir wollen hier nur die Arbeiten von Hafstad, Høydenburg und Tuve (6), Hudson, Herb und Plain (10) und Gentner (11) nennen, wo auch weitere Literaturangaben zu finden sind. Bei unserer ersten Messung der Anregungsfunktion der Gammastrahlen fanden wir in Übereinstimmung mit den meisten früheren Untersuchungen den Resonanzpunkt 440 kV. Bei unseren späteren Messungen haben wir diese Resonanz als Eichpunkt für die Spannungsskala benutzt.

Außerdem haben wir die Anregungsfunktion unterhalb 440 kV mit einer dünnen Scheibe genau untersucht und im Gebiet bis 100 kV einen glatten Anstieg ohne Resonanzen gefunden. In diesem Gebiet liegen bisher nur Messungen mit dicken Scheiben vor. Für die Halbwertsbreite der 440 kV-Resonanz finden wir 10 kV, nachdem für die Streuung der Protonenenergie korrigiert wurde.

Beryllium. Die Messungen an Be sind bereits publiziert (1).

Bor. Die Anregungsfunktion der Gammastrahlung wurde bereits von mehreren Forschern untersucht. Sämtliche finden im Gebiet um 170 kV eine Resonanz. Für den Resonanzpunkt geben Bothe und Gentner (12) die Energie 180 kV, Allen, Haxby und Williams (13) 159 kV, Waldmann, Waddel, Calihan und Schneider (14) 165 kV an. Holtsmark und Tangen (15) finden 161 kV, und weisen auf die Möglichkeit hin, daß

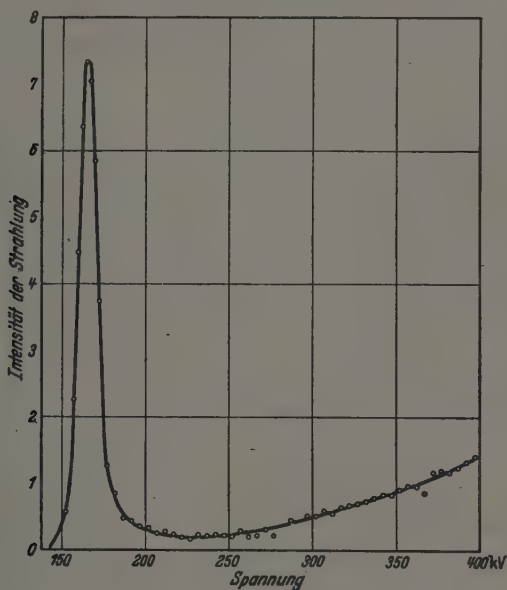
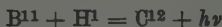


Fig. 2. Anregungsfunktion für den Prozeß $B^{11} + H^1 = C^{12} + \gamma$.

mehrere Resonanzen im Gebiet bis 300 kV vorhanden sein können. Wir haben jetzt weitere Messungen an Scheiben von etwa 5 kV Bremsvermögen ausgeführt. Fig. 2 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung. Die Messung wurde bei 400 kV abgebrochen, da es sich zeigte, daß sich bei dem Abdampfen der Scheiben auch Kohlenstoff niedergeschlagen hatte. Der einzige Resonanzpunkt liegt bei 162 kV. Um die genaue Halbwertsbreite der Resonanz zu finden, haben wir Messungen mit einer dicken Scheibe gemacht und die gefundene Kurve differenziert. Es ergab sich eine Halbwertsbreite von 5 kV.

Die Gammastrahlung wird dem Prozeß



zugeschrieben. Eine theoretische Diskussion der von Protonen in B^{11} hervorgerufenen Umwandlungsprozesse wurden von Oppenheimer und Serber (16) gegeben.

Kohlenstoff. Die Anregungsfunktion der Gammastrahlen ist früher von Curran, Dee und Petrzilka (17) untersucht worden. Ihre Kurve zeigte zwei breite Resonanzen bei 480 und 570 kV. Roberts und Heydenburg (18) untersuchten die Ausbeute von radioaktivem N^{13} , das im Prozeß

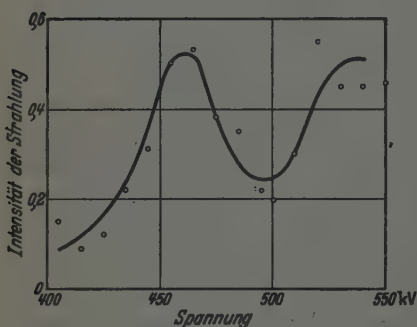


Fig. 3.

Anregungsfunktion der Gammastrahlen von C.

gebildet wird. Sie fanden den Resonanzpunkt 450 kV. Unsere Kurve, die in Fig. 3 dargestellt ist, gibt als Resonanzpunkte 460 kV und etwa 550 kV. Die Halbwertsbreite der 460 kV-Resonanz beträgt etwa 50 kV. Die obere Resonanz rührt vom Prozeß



her (17).

Natrium. Als stabiles Natriumisotop ist nur Na^{23} be-

kannt. Aus den Kerngewichten ergibt sich folgende Gleichung für die Anlagerung eines Protons an diesen Kern



wo die freigewordene Energie als Gammastrahlen ausgestrahlt wird. Die Anregungsfunktion dieses Prozesses bei niedrigen Protonenenergien wurde früher von Gentner (11) und von Curran und Strothers (19) gemessen. Der erstere fand eine Resonanz bei 305 kV Protonenenergie, während Curran und Strothers zwei weitere Resonanzen bei 425 und 525 kV fanden:

Unsere Messungen, die in Fig. 4 wiedergegeben sind, liefern die Resonanzenergien 310 und 510 kV. Die von Curran und Strothers bei 425 kV gefundene Resonanz fehlt bei uns völlig. Wegen der schwer zu

vermeidenden Verunreinigung mit Na_2CO_3 (durch Kohlensäure der Luft entstanden) geben die Messungen im Gebiet 430—500 kV kein richtiges Bild der Anregungsfunktion. Sie wurden daher in der Fig. 4 nicht mitgenommen. Doch scheint hier keine von Na herrührende Strahlung aufzutreten.

Da die Dicke der benutzten dünnen Na-Scheiben groß im Vergleich zu den Breiten der Resonanzlinien war, wurde eine Messung an einer dicken

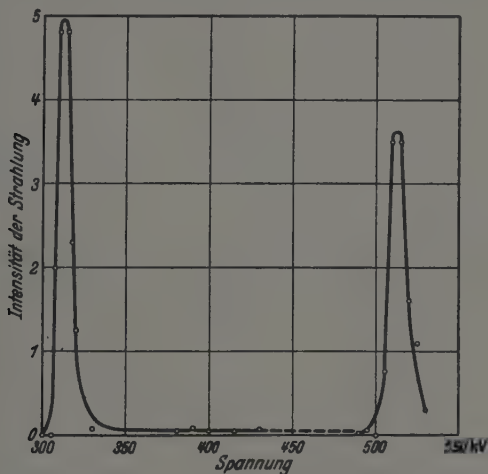


Fig. 4. Anregungsfunktion für den Prozeß $\text{Na}^{23} + \text{H}^1 = \text{Mg}^{24} + \gamma$.

Na OH-Scheibe vorgenommen, um die Breiten genauer zu bestimmen. Aus dieser Messung kann geschlossen werden, daß die Halbwertsbreiten < 3 kV sind.

Magnesium. Wir haben in einer früheren Mitteilung (2) die Anregungsfunktion der von Protonen in Mg hervorgerufenen Gammastrahlen gegeben. Später zeigte sich, daß die benutzte Spannungsskala, vermutlich wegen des feuchten Sommerwetters, sich etwas verschoben hatte. Wir haben die Messung mit der korrigierten Skala wiederholt und die Messung bis 520 kV erstreckt. Die Resonanz, die früher bei 473 kV gefunden wurde, liegt bei 458 kV. Ferner ist die Resonanz bei 502 kV neu hinzugekommen. Beim Ablesen der Resonanzstellen aus der früher veröffentlichten Kurve ist eine Spannungskorrektur von $-3,5\%$ hinzuzufügen. Die korrigierten Resonanzstellen sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Die Halbwertsbreiten sind kleiner als 2 kV.

Tabelle 1. Resonanzstellen und Halbwertsbreiten bei Beschießung leichter Atomkerne mit Protonen.

Beschossenes Element	Resonanzenergie in kV	Halbwertsbreite in kV
Li	440	11
Be	330	150
B	162	5
C	460 550	50
Na	310 510	< 2
Mg	222 294 320 340 390 422 435 457 502	< 2
Al	325 402 445 500	< 3
Si	413 497	< 3
P	347 433 530	< 3
Cl	443 530	10

Aluminium. Bei Beschießen von Aluminium mit Protonen wird eine durch den folgenden Prozeß entstehende Gammastrahlung emittiert:



Die bei diesem Prozeß freigewordene Energie ergibt sich aus den Massenzahlen zu 10,6 MeV. Die Anregungsfunktion dieser Strahlung ist von

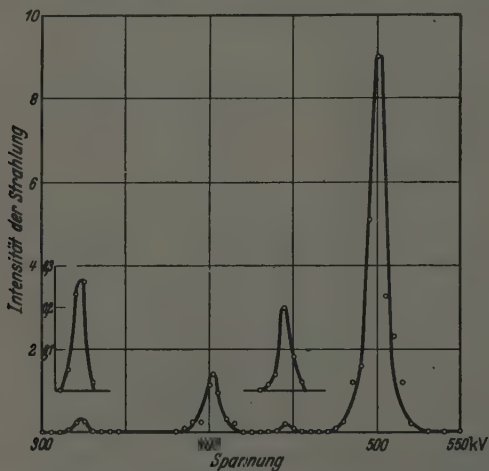


Fig. 5. Anregungsfunktion der Gammastrahlen von Aluminium. Die Resonanzen bei 325 und 445 kV sind auch in zehnfachem Maßstab wiedergegeben.

Plain, Herb, Hudson und Warren (20) im Gebiet 0,46 bis 2,6 MeV untersucht. Im Bereich unterhalb 600 kV geben diese Forscher nur eine Resonanz bei 505 kV an. Gentner (11), der dieselbe Anregungsfunktion

im Bereich 400 bis 600 kV früher untersucht hatte, fand zwei Resonanzen bei 425 und 560 kV.

Bei unseren Messungen wurden zunächst Scheiben aus gewöhnlichem Handelsaluminium (99,7% Al) verwendet. Später wurde uns ein Metall von der angegebenen Reinheit 99,998% Al von Herrn Prof. Dr. L. Tronstad freundlichst zur Verfügung gestellt. Es konnte kein Unterschied in den Anregungskurven der beiden Metallproben gefunden werden.

Fig. 5 zeigt das Ergebnis an einer Scheibe von der ungefähren Dicke 5 kV. Vier Resonanzen sind vorhanden mit den zugehörigen Resonanzenergien: 325, 402, 445, 500 kV. Von diesen Resonanzen fällt die bei 500 kV innerhalb der Fehlergrenzen mit der von Plain, Herb, Hudson und Warren angegebenen zusammen, während die Resonanz bei 402 kV offenbar mit der von Gentner bei 425 kV gefundenen identisch ist. Die Halbwertsbreiten ließen sich nicht genau bestimmen. Als obere Grenze kann jedoch 3 kV angegeben werden.

Man könnte vermuten, daß die Resonanz bei 325 kV von einer Verunreinigung mit Fluor herrühre. Als Kontrolle haben wir deshalb das Metall in H_2SO_4 gelöst, mit NH_3 in Hydroxyd übergeführt und mit Protonen bombardiert. Die Form der Kurve war auch in diesem Falle dieselbe wie die früher gefundene. Eine Verunreinigung mit Fluor erscheint daher als ausgeschlossen. Die einzige Verunreinigung, die zu einer Strahlung bei 445 kV hätte Anlaß geben können, ist Li. Wir halten jedoch dies bei der angegebenen Reinheit des Metalls für sehr unwahrscheinlich.

Die mittlere Energie der Strahlung wurde durch Absorptionsmessungen zu 6 MeV bestimmt in Übereinstimmung mit Plain, Herb, Hudson und Warren, während Gentner den Wert 3,4 MeV angibt.

Silicium. Bei den Versuchen stellten wir eine Gammastrahlung mit den Resonanzstellen 413 und 497 kV fest (vgl. Fig. 6). Die Möglichkeit, daß

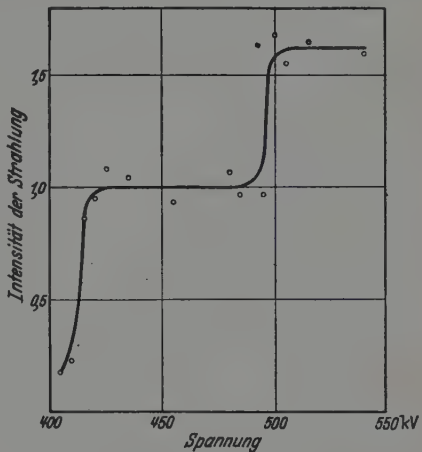


Fig. 6.
Anregungsfunktion der Gammastrahlen von Si.

diese Strahlung durch Verunreinigungen hervorgerufen wurde, ist sehr unwahrscheinlich wegen der großen Reinheit des benutzten Präparates, sowie wegen der Lagen und relativen Intensitäten der gefundenen Resonanzen. Außerdem haben wir eine Scheibe von SiO_2 bombardiert und dasselbe Ergebnis erhalten. Als obere Grenze der Halbwertsbreiten finden wir den Wert 3 kV.

Wenn man annimmt, daß die Gammastrahlung in einer Reaktion zwischen bisher bekannten Kernen entsteht, so ist nur der Prozeß

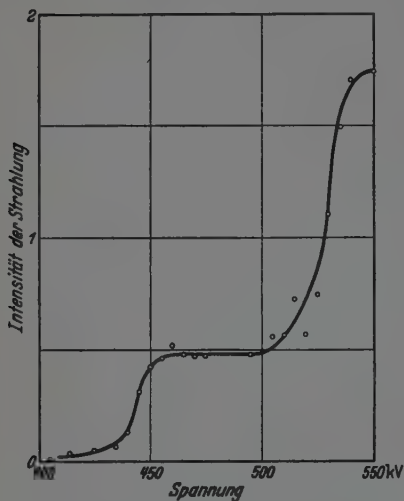


Fig. 7.
Anregungsfunktion der Gammastrahlen von Cl.

von KCl und BaCl_2 gemessen und in beiden Fällen Kurven von derselben Form erhalten (vgl. Fig. 7). Bei 443 und 530 kV wurden Resonanzen mit Halbwertsbreiten etwa 10 kV gefunden.

Die zugehörige Reaktion lautet:



Es besteht auch die Möglichkeit, daß ein Teil der Strahlung von dem Prozeß



herrührt. Die Halbwertsbreiten sind etwa 10 kV, also wesentlich größer als bei den vorangehenden Elementen.

möglich. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß in der Reaktion noch nicht bekannte β -Strahler gebildet werden. Wir beabsichtigen durch weitere experimentelle Arbeit diese Frage zu klären.

Phosphor. Die Messungen an P sind früher veröffentlicht worden (3).

Chlor. Bei der Beschießung von Chlor mit Protonen entsteht eine Gammastrahlung, deren Anregungsfunktion von Curran und Strothers (19) aufgenommen wurde. Sie fanden bei 650 kV eine sehr breite Resonanz. Wir haben die Anregungsfunktion an Scheiben

In der Tabelle sind die von uns gefundenen Resonanzenergien mit Angabe der zugehörigen Halbwertsbreiten zusammengestellt. Bei den Elementen höherer Atomnummer wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß man durch Protonen mit einer Energie von nur 500 kV Kernreaktionen beobachten kann, wegen der größeren Coulombschen Abstoßung immer kleiner. Es ist unsere Absicht, die Untersuchungen auf einige höhere Kerne auszuweiten, sowie eine genaue Untersuchung über die leichteren Kerne, bei denen sichere Ergebnisse noch fehlen, vorzunehmen.

Schrifttum.

- 1) N. Hole, J. Holtsmark u. R. Tangen, *Naturwiss.* **28**, 335, 1940. —
- 2) Ebenda **28**, 399, 1940. — 3) Ebenda **28**, 668, 1940. — 4) Kgl. Norske Videnskabers Selskabs Forhandling **13**, 143, 1940. — 5) J. Holtsmark, R. Tangen u. H. Wergeland, Kgl. Norske Videnskabers Selskabs Skrifter 1938, Nr. 6. —
- 6) L. R. Hafstad, N. P. Heydenburg u. M. A. Tuve, *Phys. Rev.* **50**, 504, 1936. — 7) D. B. Parkinson, R. G. Herb, E. J. Bernet u. J. L. McKibben, ebenda **53**, 642, 1938. — 8) M. A. Tuve, O. Dahl u. L. R. Hafstad, ebenda **48**, 241, 1935. — 9) R. Tangen, Kgl. Norske Videnskabers Selskabs Forhandling **13**, 153, 1940. — 10) C. M. Hudson, R. G. Herb u. G. J. Plain, *Phys. Rev.* **57**, 587, 1940. — 11) W. Gentner, *ZS. f. Phys.* **107**, 354, 1937. — 12) W. Bothe u. W. Gentner, ebenda **104**, 685, 1937. — 13) J. S. Allen, R. O. Haxby u. J. H. Williams, *Phys. Rev.* **53**, 325, 1938. — 14) B. Waldmann, R. C. Waddel, C. Calihan u. W. A. Schneider, ebenda **54**, 1017, 1938. — 15) J. Holtsmark u. R. Tangen, Kgl. Norske Videnskabers Selskabs Forhandling **12**, 53, 1939. —
- 16) J. R. Oppenheimer u. R. Serber, *Phys. Rev.* **53**, 628, 1938. — 17) S. C. Curran, P. I. Dee u. V. Petrzilka, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **169**, 269, 1939. — 18) R. B. Roberts u. N. P. Heydenburg, *Phys. Rev.* **53**, 374, 1938. —
- 19) S. C. Curran u. J. E. Strothers, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **172**, 72, 1939. — 20) G. P. Plain, R. G. Herb, C. M. Hudson u. R. E. Warren, *Phys. Rev.* **57**, 187, 1940.

Das Th III-Spektrum.

Von T. L. de Bruin, P. F. A. Klinkenberg und Ph. Schuurmans in Amsterdam.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1941.)

Es werden der Zeeman-Effekt der Linien des Th III-Spektrums untersucht und eine Reihe von neuen Wellenlängen im langwelligen Spektralbereich bestimmt. Einige 200 Linien zwischen 9000 und 2000 Å werden in zwei Termsysteme, die 49 bzw. 25 Terme enthalten, eingeordnet. Die theoretisch zu erwartenden Termgruppen werden nahezu vollständig identifiziert; es sind die $5f7s$ -, $5f6d$ -, $(5f)^2$ -, $5f7p$ - und die $6d7p$ -, $7p7s$ -, $(6d)^2$ -, $6d7s$ -Konfigurationen. Die g -Werte werden berechnet und mit den Landé-Werten verglichen; der g -Summensatz ist im allgemeinen innerhalb der Meßfehler befriedigt, wenn die Summierung über je zwei sich störende Termgruppen erstreckt wird. Einige Beispiele solcher Störungen werden besprochen. Die Termfolgen werden mit den entsprechenden im Ce III- und im La II-Spektrum verglichen und die fd -, f^2 - und fp -Konfigurationen werden einigen quantitativen Betrachtungen unterworfen.

Einleitung.

Die Anzahl der bisher veröffentlichten Arbeiten über die Spektren des Thoriums, wie überhaupt über die Spektren der schwersten Elemente, ist nicht groß. Die Literatur beschränkte sich vor einigen Jahren in der Hauptsache noch auf die älteren Wellenlängenmessungen (Eder und Valenta, Exner und Haschek). Es konnte an eine Analyse des außerordentlich linienreichen Spektrums nicht gedacht werden, bevor die Zugehörigkeit zu den verschiedenen Ionisationsstufen untersucht worden war. Infolge der niedrigen Ionisierungsarbeiten werden die Spektren der Atome und Ionen leicht nebeneinander erregt und es zeigen Bogen- und Funkenspektren nur kleine Unterschiede.

Zuerst wurden die Th IV-Linien erkannt und von Lang¹⁾ klassifiziert. Die Linien liegen hauptsächlich unterhalb 2000 Å.

Die Trennung der Th III-Linien von den Spektren des Th II und des Th I ist mittels der verschiedensten Methoden, wie Bogen und Funken, Unterwasserfunken, Explosionsspektren und Zeeman-Effekt in unserem Institut von Lier²⁾ durchgeführt worden. Neben ihm nennen wir noch Fred³⁾, der eine vorläufige Aufteilung in Th II- und Th I-Linien gegeben hat.

Die Untersuchung der Intervalle zwischen den hervorragendsten Linien des Th III erfolgte durch de Bruin und Lier und führte zu der Einordnung von 97 Linien in ein System von 17 Termen, das auch die beob-

¹⁾ R. J. Lang, Can. Journ. Res. **14**, 43, 1936. — ²⁾ T. L. de Bruin u. J. N. Lier, Proc. Amsterdam **41**, 956, 1938; J. N. Lier, Dissertation Amsterdam, Juni 1939. — ³⁾ M. Fred, Astrophys. Journ. **87**, 176, 1938.

achteten Zeeman-Aufspaltungen mit einer Ausnahme befriedigend erklärte. Leider waren von den 37 Linien nur 3 im magnetischen Felde aufgelöst und die anderen nur als Pseudo-Triplette und -Quartette gemessen worden, so daß über die g -Werte der Terme nur annähernde Zahlen gegeben werden konnten und auch die inneren Quantenzahlen nicht für völlig gesichert gehalten wurden. Über den Ursprung der Terme konnte somit nichts ausgesagt werden.

Etwas später erschien eine Arbeit von Lang¹⁾ mit einer vorläufigen Analyse des Th III-Spektrums, die sich nur in Einzelpunkten mit der von de Bruin und Lier in Einklang bringen ließ; es zeigten sich auch erhebliche Differenzen bezüglich der magnetischen Aufspaltungen. Eine weitere Untersuchung des Zeeman-Effektes war aber unentbehrlich, weil die feineren Aufspaltungen unterhalb etwa 3200 \AA mit dem Gitter nicht mehr aufgelöst wurden und die vorläufig eingeordneten Linien gerade in diesem Gebiet liegen.

Daher kamen für eine Fortsetzung der Messungen nur interferometrische Mittel in Betracht. Wir hatten eine Lummer-Platte aus kristallinischem Quarz von $4,75 \text{ mm}$ Dicke und 15 cm Länge zur Verfügung; ihr theoretisches Auflösungsvermögen erreicht bei 2500 \AA etwa 1000000 , bei 5000 \AA etwa 400000 . Die ersten hiermit erhaltenen Ergebnisse wurden von zwei der Verfasser vor einem Jahre veröffentlicht²⁾.

Im Laufe der Untersuchung zeigte sich, daß mit der Lummer-Platte auch im sichtbaren Gebiet unter Umständen, insbesondere bei schwächeren Linien, beträchtlich feinere Zerlegungen beobachtet werden können als mit dem Rowlandschen Konkavgitter unseres Instituts. Die Gittermessungen sind dabei keineswegs zu vernachlässigen, vielmehr wurden diese womöglich mit den interferometrischen kombiniert, zu welchem Zweck uns Herr Lier seine Gitteraufnahmen freundlichst zur Verfügung stellte. Die weitere Auswertung der Aufnahmen und neue Versuche lieferten das Material zu einer nahezu vollständigen Analyse des Th III-Spektrums im Gebiete von 9000 bis 2000 \AA , so daß wir jetzt einen klareren Einblick in seine Struktur besitzen.

1. Qualitative theoretische Überlegungen.

Das neutrale Th-Atom hat 4 Valenzelektronen; das Spektrum des zweimal ionisierten Th wird demnach ein 2-Elektronen-Spektrum sein und aus Singulett- und Triplettermen bestehen. Wie für alle schweren Elemente

¹⁾ R. J. Lang, Phys. Rev. **56**, 272, 1939. — ²⁾ T. L. de Bruin u. P. F. A. Klinkenberg, Proc. Amsterdam **43**, 581, 1940.

werden die Multiplettaufspaltungen weit sein. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die nach der Hundschen Theorie zu erwartenden Terme. Mit wenigen Ausnahmen sind alle diese Terme identifiziert und die g -Werte aus den beobachteten Zeeman-Aufspaltungen bestimmt worden.

Tabelle 1. Theoretische Terme.

Konfiguration	Abkürzung	Terme	Anzahl	Σl
$5f\ 7s$	fs	$3,1(F)$	4	3
$5f\ 6d$	fd	$3,1(H, G, F, D, P)$	20	5
$5f\ 5f$	f^2	$3(H, F, P)\ 1(I, G, D, S)$	13	6
$5f\ 7p$	fp	$3,1(G, F, D)$	12	4
$6d\ 6d$	d^2	$3(F, P)\ 1(G, D, S)$	9	4
$6d\ 7s$	ds	$3,1(D)$	4	2
$6d\ 7p$	dp	$3,1(F, D, P)$	12	3
$7s\ 7s$	s^2	$1S$	1	0
$7s\ 7p$	ps	$3,1(P)$	4	1

Es muß betont werden, daß die oben gebrauchten Russell-Saundersschen Termsymbole nur einen bedingten Wert haben. Wenn beträchtliche Abweichungen von normalen Kopplungsverhältnissen vorliegen, wie sie im Th III-Spektrum in verschiedenen Termmultipletts auftreten, verlieren die Quantenzahlen L und S ihre Bedeutung. Es zeigt sich dies experimentell, indem die Termlagen, die Intensitätsverhältnisse und die aus den Zeeman-Aufspaltungen berechneten g -Werte sich — vom Standpunkt der normalen Kopplung aus gesehen — gegenseitig vielfach widersprechen und zu verschiedenen Deutungen führen. In solchen Fällen können nur noch die J -Werte mit Sicherheit bestimmt werden. Wenn wir uns dennoch bemüht haben, auch dann die L und S zu bestimmen, so stützten wir uns dabei meistens auf die Verwandtschaft mit den Spektren des Ce III¹⁾ und des La II²⁾. Die Analogie kann in groben Zügen durch die Lagen der unzweideutigen Terme und den Verlauf der g -Werte für gesichert angesehen werden. In Abschnitt 6 kommen wir auf die Übereinstimmung und die Unterschiede der drei Spektren näher zurück.

2. Experimentelles.

Infolge des großen Linienreichtums der Th-Spektren war die Verwendung einer möglichst großen Grobzerlegung notwendig. Weil aber auch an

¹⁾ H. N. Russell, R. B. King u. R. J. Lang, Phys. Rev. **52**, 456, 1937; H. J. v. d. Vliet, Dissertation Amsterdam, Jan. 1939. — ²⁾ H. N. Russell u. W. F. Meggers, Journ. of Res. N. B. S. **9**, 625, 1932.

die Lichtstärke erhebliche Anforderungen zu stellen sind, war der Gebrauch eines Gitters weniger ratsam und es kam nur ein Prismenspektrograph in Betracht. Wir benutzten einen Hilger-E 1-Spektrographen mit Quarzoptik. Das Spektrum wurde in zwei Gebiete, nämlich von 3470 bis 2460 und von 7000 bis 3220 Å aufgenommen. Die Interferenzstreifen der Lummer-Platte wurden mit Hilfe einer Quarz-Flußspatlinse von 25 cm Brennweite auf den Spektrographenspalt abgebildet. Die π - und die σ -Polarisation wurden getrennt aufgenommen; ferner wurde zur Feldmessung auf derselben Platte vor und nach der Belichtung eine Cd- oder Zn-Aufnahme gemacht.

Das *magnetische Feld* wurde von einem Weiss-Elektromagneten erzeugt, deren Maximalleistung etwa 40000 Ørsted beträgt bei einem Polabstand von etwa 5 mm und einem Durchmesser der Polflächen von 1 cm. Es wurde aber mit sehr verschiedenen Feldstärken von 6000 bis 39000 Ørsted gearbeitet.

Der *Backsche Abreißbogen* im Vakuum oder unter niedrigen Gasdrucken hat sich auch für interferometrische Untersuchungen vorzüglich bewährt. Es wurde auch mit dem von Monk und Liebermann¹⁾ für Th besonders empfohlenen Wechselstrombogen, der zehnmal lichtstärker als die Backsche Lichtquelle sein sollte, eine Reihe von Versuchen gemacht, aber wir machten eine entgegengesetzte Erfahrung. Dank dem hohen Atomgewicht des Th und wegen des Fehlens einer Hyperfeinstruktur sind die Th-Linien für Interferenzapparate genügend schmal, jedoch sind hier die verschiedenen Ionisierungsstufen voneinander zu unterscheiden.

Die Th III-Linien haben eine Breite von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{8}$ des Dispersionsgebietes, d. h. etwa 0,25 bis 0,10 cm⁻¹, abhängig vom Wellenlängengebiet, während die Th II- und besonders die Th I-Linien beträchtlich schärfer sein können. Allgemeingültige Aussagen sind aber nicht zu machen und ein zuverlässiges Mittel zur Trennung der verschiedenen Spektren haben wir hier nicht. Am besten war es, die Änderung in der Intensitätsverteilung in den verschiedenen, mit Magnetfeld aufgenommenen Spektren heranzuziehen. Weil die interferometrischen Messungen Aufnahmen in sehr verschiedenen Feldern erforderten, konnte der Prozeß in allen Stadien studiert werden. Es ergab sich eine regelmäßige Verschiebung der Intensität zugunsten der höher ionisierten Stufen bei steigender magnetischer Feldstärke. Die sehr wenigen Ausnahmen von dieser Regel werden wahrscheinlich durch Störungen benachbarter Linien vorgetäuscht. Allerdings scheinen sich in dieser Hinsicht verschiedene Liniengruppen desselben Spektrums verschieden zu verhalten.

¹⁾ G. S. Monk u. L. Liebermann, Rev. of Sc. Instr. 8, 263, 1937.

8500

7500

6500

5500

T. L. de Bruin, P. F. A. Klinkenberg u. Ph. Schuurmans,

Nach dieser Methode wurde im Laufe der systematischen Messungen eine Reihe von neuen Th III-Linien aufgefunden. Zum Teil handelte es sich um bisher dem Th II oder sogar dem Th I zugeschriebene Linien, zum Teil um ganz neue Wellenlängen. Mit Sicherheit erwies sich auch eine Gruppe oberhalb 5000 Å als Th III. Weil wir vermuteten, daß sich diese Gruppe im Infrarot fortsetzen könne, machten wir eine Anzahl Aufnahmen vom Th-Bogen und -Funken mit einem Steinheilschen Drei-Prismen-Glasspektrographen.

Es gelang einige Funkenspektren zu photographieren, in denen die Th III-Linien an den Elektroden verstärkt sind, während die übrigen über ihre ganze Länge gleich sind oder sogar entgegengesetzten Effekt zeigen. Die Fig. 1 zeigt eine solche Aufnahme. Sie ist auf einer mit Ammonia hypersensibilisierten Ilford Infra-Red-Platte gemacht worden. Die Elektroden bestanden aus reinem Th-Metall mit etwa 2 mm Zwischenraum; sie waren parallel zu einer Kapazität von 4300 cm an einen 10000-Volt-Transformator geschaltet. Der Funke sprang in der Luft bei einer effektiven Spannung von 6000 Volt über und war sehr lichtstark. Die Belichtungszeit betrug $5\frac{1}{2}$ Stunde.

Besonders störend sind die Luftlinien, welche natürlich auch Th-Linien verschleiern können. Es wurden daher auch Versuche mit niedrigerem Druck und mit Argon- bzw. Wasserstoffüllung gemacht, aber diese scheiterten an der viel zu geringen Lichtstärke des Funkens. Als Vergleichslinien dienten Ne- und Ar-Linien, ferner die bekannten Luftlinien. Infolge der geringen Dispersion dürften die gemessenen Wellenlängen auf etwa $0,5 \text{ Å}$ genau sein. Einige der neuen Linien unterhalb 6200 Å wurden nachträglich auch auf den Gitteraufnahmen gefunden und deren Wellenlängen auf etwa $0,03 \text{ Å}$ genau festgelegt.

Fig. 1. Das Funkenspektrum des Thoriums im Gebiete 5100—8700 Å: Elektrodenverstärkung der Th III-Linien.

3. Auswertung der Interferenzaufnahmen.

Während bei Gitteraufnahmen auch komplizierte Aufspaltungen mit einem Blick übersehbar sind, wird die wahre Struktur eines Liniengebildes bei Aufnahmen mit der Lummer-Platte durch mannigfaltige Koinzidenzen benachbarter Ordnungen hinsichtlich Intensität und Komponentenzahl völlig verschleiert. Die Zahl der beobachtbaren Th III-Interferenzen pro Dispersionsgebiet ist im allgemeinen 3, in seltenen Fällen 4 und bei weniger scharfen Linien im ultravioletten Teil des Spektrums nur 2. Übrigens sind die π - und die σ -Polarisation in dieser Beziehung nicht gleichwertig: Der elektrische Vektor der π -polarisierten Strahlen schwingt parallel zur Oberfläche der Lummer-Platte, so daß das Licht im Innern der Platte eine bessere Reflexion erfährt und die effektive Strahlenzahl für die π -Komponenten höher ist als für die senkrecht zum Felde polarisierten. Die ohnehin schon verwickelteren σ -Bilder werden also auch noch durch die geringere Schärfe beeinträchtigt. Man kann diesen Nachteil beseitigen, indem man die σ -polarisierten Strahlen mit Hilfe einer senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatte um 90° dreht, aber wegen der Frequenzabhängigkeit der Drehung ist dies bei bestimmter Dicke der Platte nur für ein relativ kleines Wellenlängengebiet möglich. Wir hatten bei der Ausmessung viel Nutzen von einigen Aufnahmen, die nach dieser Methode gemacht worden waren, aber die ausnahmslose Durchführung würde einen zu großen Materialverbrauch erfordert haben.

Nur die Betrachtung der Interferenzbilder bei verschiedenen Feldstärken liefert die wahre Aufspaltung. Der gegenseitige Abstand der π -Komponenten wird denjenigen Aufnahmen entnommen, in denen das Gebilde durch scharfe Koinzidenz eine solche Vereinfachung erfahren hat, daß die einzelnen Interferenzen sichtbar sind, während der Typus an Aufnahmen mit kleinerem Felde festgestellt wird. Infolge der großen Dispersion zeigen die π -Interferenzen schon in niedrigen Feldern bald eine Verbreiterung oder Verdoppelung, so daß eine Rand- bzw. Schwerpunktsmessung ausgeführt werden kann. Im letzten Falle ist die stärkste Komponente in höheren Feldern meistens genau meßbar, in beiden Fällen kann bei bekanntem Abstand der Komponenten auf ihre Zahl geschlossen werden, so daß damit die J -Werte der kombinierenden Terme bekannt sind.

Die Fig. 2a stellt das Bild der π - und der σ -Polarisation der Th III-Linie λ 2896,70 in einem Felde von 37760 Ørsted dar, die Fig. 2b repräsentiert das Photogramm der ersten Aufnahme. Die stärksten π -Komponenten fallen miteinander und mit den schwächsten zusammen, während dazwischen die mittleren Komponenten koinzidieren. Der gegenseitige Abstand der

aufeinanderfolgenden Zeeman-Komponenten ist hier offenbar die Hälfte des Dispersionsgebietes. Das wird auch durch das σ -Bild bestätigt. Die nach kleineren und die nach größeren Wellenlängen rückenden Gebilde werden durch das Prisma getrennt; jedes Gebilde enthält ein System von

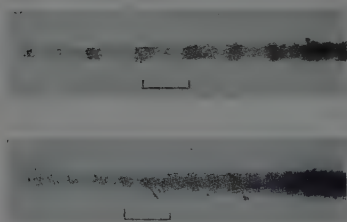


Fig. 2 a. . Aufnahmen mit der Lummer-Platte; die π - und σ -Bilder der Linie $\lambda 2896,70$ bei einer magnetischen Feldstärke $H = 37\,760$ Ørsted.

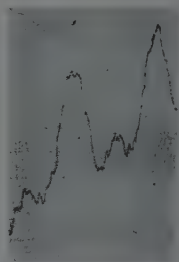


Fig. 2 b. Das Photogramm der π -Polarisation der Fig. 2 a.

gleich starken Interferenzen, und zwar je zwei pro Ordnung, wobei die Systeme etwas gegeneinander verschoben sind. Durch Messung dieser Verschiebung bestimmt man die exakte Aufspaltung der σ -Komponenten, nachdem die Messung der durch das Prisma hervorgerufenen Verschiebung



Fig. 3. Photogramm einer Aufnahme mit der Lummer-Platte; $\lambda 2554,73 \pi$ bei $H = 22\,870$ Ø.

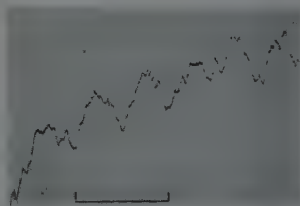


Fig. 4. Photogramm einer Aufnahme mit der Lummer-Platte; $\lambda 2554,73 \pi$ bei $H = 29\,820$ Ø.

deren Lage mit einer Unsicherheit von weniger als einem Ordnungsabstand festgelegt hat. Zu dem gleichen Zwecke stehen auch die Beobachtungen in niedrigen Feldern zur Verfügung, so daß fast immer eine einwandfreie Deutung möglich ist. Durch die Fig. 3 und 4 wird das Koinzidenzverfahren weiter erläutert; sie stellen die Photogramme der π -Komponenten der Th III-Linie $\lambda 2554,73$ dar. Im Felde $H = 22\,870$ Ørsted ist der Komponentenabstand $\frac{1}{3}$, im Felde $H = 29\,820$ Ørsted die Hälfte des Dispersionsgebietes.

Es wird verständlich sein, daß die beschriebene Koinzidenzmethode nur dann exakte Daten liefern könnte, wenn eine nahezu unbeschränkte

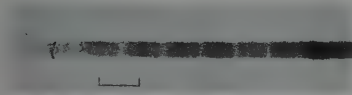


Fig. 5 a. Aufnahme mit der Lummer-Platte;
 $\lambda 2609,21 \pi$ bei $H = 11\,960 \text{ \AA}$.

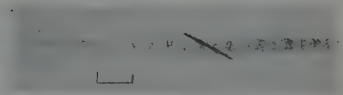


Fig. 6 a. Aufnahme mit der Lummer-Platte;
 $\lambda 2609,21 \pi$ bei $H = 22\,870 \text{ \AA}$.



Fig. 5 b. Das Photogramm der Aufnahme
in Fig. 5 a.



Fig. 6 b. Das Photogramm der Aufnahme
in Fig. 6 a.

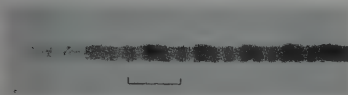


Fig. 7 a. Aufnahme mit der Lummer-Platte;
 $\lambda 3078,90 \pi$ bei $H = 22\,870 \text{ \AA}$.



Fig. 7 b. Das Photogramm der Aufnahme
in Fig. 7 a.

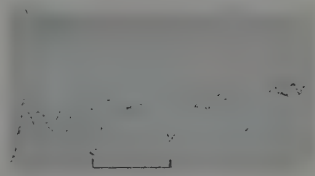


Fig. 8. Photogramm einer Aufnahme mit der
Lummer-Platte; $\lambda 4387,83 \pi$ bei $H = 38\,580 \text{ \AA}$.

Anzahl Aufnahmen mit um sehr kleine Stufen variierten Feldstärken verfügbar wäre, so daß jede zerlegte Linie sich auf wenigstens einer Platte in schärfster Koinzidenz befindet. In der Praxis ist aber die Koinzidenz

meistens unvollständig; daher sind die komplizierten Aufspaltungen nicht so genau meßbar wie nach der hohen Auflösung der Apparatur zu erwarten wäre.

Hingegen sind die Messungen einfacher Zerlegungen, besonders scharfer (Pseudo-) Triplette und Quartette, sehr genau, wie durch den Vergleich



Fig. 9. Photogramme von Gitteraufnahmen; $23990,72\pi$ und σ bei $H=37400\text{ \AA}$.

der in verschiedenen Feldern erhaltenen Daten manchmal kontrolliert wurde. Die Aufnahmen wurden dabei im allgemeinen in 8 bis 10 Interferenzordnungen gemessen und mit Hilfe der bekannten v. Baeyerschen Formel für das Dispersionsgebiet ausgewertet.

Während es bei Gittermessungen nahezu als ein Axiom gilt, daß die g -Werte womöglich aus völlig aufgelösten Zeeman-Aufspaltungen berechnet werden sollen, haben wir die g -Werte grundsätzlich in erster Linie nach Shenstone und Blair¹⁾ aus unaufgelösten Linien ermittelt, nachdem die J -Werte mittels der aufgelösten Zerlegungen und den Kombinationen festgelegt worden waren.

Wenn zur Berechnung der endgültigen g -Werte diejenigen Triplette und Quartette benutzt werden, deren Aufspaltungen auf Grund ihrer Schärfe oder ihrer strengen Proportionalität mit der Feldstärke als besonders genau vorausgesetzt werden (diese sind in Tabelle 3 durch dreistellige Zahlen gegeben), wird die Übereinstimmung der aus verschiedenen Linien hergeleiteten Werte beträchtlich besser als mit den aufgelösten Kombinationen.

In zweiter Linie kommen zur g -Berechnung die aufgelösten Übergänge zwischen Termen mit gleichem J in Betracht, von denen oft die stärkste π -Komponente mit hoher Genauigkeit gemessen werden kann.

Die Fig. 5 bis 8 illustrieren die Leistungsfähigkeit der Anordnung. Sie beziehen sich alle auf Linien, die mit dem Gitter nicht aufgelöst wurden.

¹⁾ A. G. Shenstone u. H. A. Blair, Phil. Mag. 8, 765, 1929.

Die Fig. 9, 10 und 11 zeigen einige Photogramme von Gitteraufnahmen. Das Plattenkorn wirkt hier viel weniger störend, weil die während der Photometrierung beleuchtete Oberfläche der Platte viel größer ist als bei den Interferenzaufnahmen. Alle Photogramme sind mit einem Zeißschen Mikrophotometer erhalten worden.

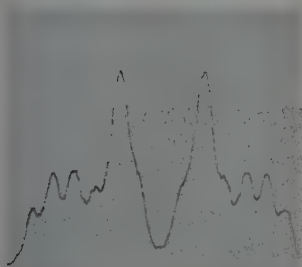


Fig. 10. Photogramm einer Gitteraufnahme;
 $\lambda 4555,64 \text{ \AA} + \sigma$ bei $H = 36\,950 \text{ O}$.

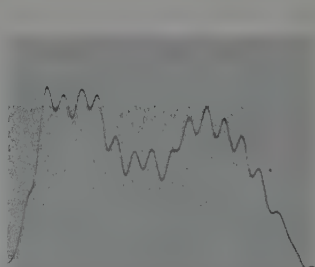


Fig. 11. Photogramm einer Gitteraufnahme;
 $\lambda 4589,27 \text{ \AA} \sigma$ bei $H = 38\,050 \text{ O}$.

4. Analyse und Verzeichnis der eingeordneten Linien.

Die ersten auf Grund der beobachteten Zeeman-Aufspaltungen und der Intervalle analysierten Multiplette konnten analog dem Ce III-Spektrum¹⁾ als Kombinationen tiefer $5f7s$ - und $5f6d$ -Terme mit einer mittleren $5f7p$ -Gruppe gedeutet werden. Zu diesen gehören die starken Linien im Gebiete $\lambda 3300 - \lambda 3000$. Mit Hilfe der vollständigen fp -Gruppe, die in ihren Termlagen und g -Werten eine auffallende Ähnlichkeit mit der analogen Gruppe des Ce III aufweist, wurden die tiefen Terme weiter identifiziert.

Ein zweites Termsystem, das von dem ersten unabhängig ist, wurde dann noch entdeckt. Es enthielt die $6d7p$ - und die $6d7s$ -Termgruppen, deren Lagen relativ zu den tiefen Termen im Anschluß an das Ce III-Spektrum roh geschätzt wurden. Die Konfiguration $6d7p$ bildet danach eine hohe Termgruppe.

Im folgenden Stadium der Analyse wurden die zwei Systeme weiter ausgebaut. Die Untersuchung des langwelligen Spektralgebietes lieferte das Material zur Identifizierung der $5f^2$ -Terme, nämlich ihre Kombinationen

¹⁾ H. N. Russell, R. B. King u. R. J. Lang, Phys. Rev. **52**, 456, 1937; H. J. v. d. Vliet, Dissertation Amsterdam, Jan. 1939.

mit der fs - und fd -Gruppe. Das zweite System wurde durch die 6 d^2 - und die $7p\ 7s$ -Terme vervollständigt. Es sind in Tabelle 2 die beobachteten Terme des Th III-Spektrums, ihre Termwerte, bezogen auf das $fd\ ^3H_4$ -Niveau, und die g -Werte zusammengestellt.

Die Verbindung zwischen den beiden Termsystemen, die also jetzt auf die $(f^2, fp - fs, fd)$ - und die $(dp, ps - d^2, ds)$ -Übergänge basiert sind, ist noch unbekannt; wenn die relativen Lagen richtig geschätzt worden sind,

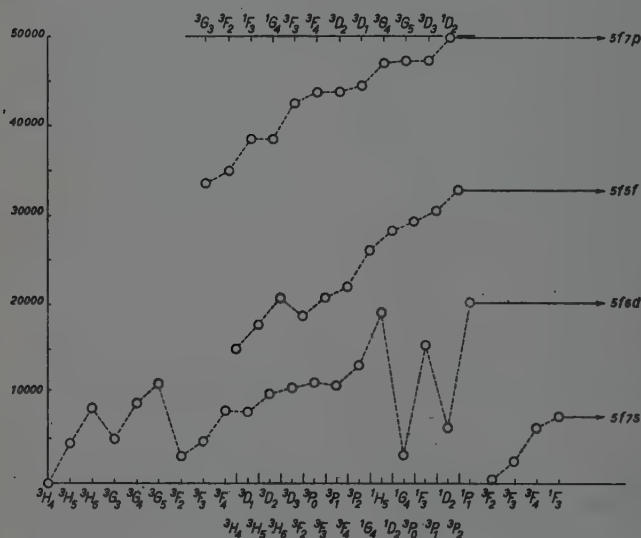


Fig. 12. Relative Term-lagen in den fp -, f^2 -, fd - und fs -Konfigurationen des Th III-Spektrums.

werden die Verbindungslinien hauptsächlich im Vakuumgebiet erwartet. Über eine andere Möglichkeit der Normierung wird in Abschnitt 6 die Rede sein. Die Fig. 12 zeigt eine graphische Darstellung des tieferen Term-systems; nur das 1I_6 -Niveau wurde nicht aufgenommen.

Die Tabelle 3 enthält sämtliche klassifizierten Linien nach Wellenlängen geordnet, die beobachteten und die berechneten Zeeman-Aufspaltungen in Lorentz-Einheiten ausgedrückt. Bei unaufgelösten Linien wurden auch nur die Schwerpunkte berechnet.

Tabelle 2. Beobachtete Terme.

Elektronen	Term	Wert	<i>g</i>	Elektronen	Term	Wert	<i>g</i>
<i>fd</i>	3H_4	0,00	0,88 ₅	<i>fp</i>	1F_3	38 430,80	1,170
<i>fs</i>	3F_2	510,60	0,739	<i>fp</i>	1G_4	38 580,05	1,105
<i>fs</i>	3F_3	2 526,43	1,071	<i>fp</i>	3F_3	42 312,15	0,971
<i>fd</i>	3F_2	3 180,86	0,725	<i>fp</i>	3F_4	43 700,83	1,069
<i>fd</i>	1G_4	3 188,29	0,976	<i>fp</i>	3D_2	43 758,29	0,988
<i>fd</i>	3H_5	4 489,76	1,04	<i>fp</i>	3D_1	44 601,75	0,495
<i>fd</i>	3F_3	4 826,45	1,003	<i>fp</i>	3G_4	47 260,22	1,14
<i>fd</i>	3G_3	5 060,28	0,869	<i>fp</i>	3G_5	47 420,95	1,207
<i>fd</i>	1D_2	6 287,47	0,908	<i>fp</i>	3D_3	47 470,43	1,207
<i>fs</i>	3F_4	6 310,08	1,21 ₈	<i>fp</i>	1D_3	49 804,50	1,03 ₀
<i>fs</i>	1F_3	7 500,01	1,027	<i>fs</i>	1S_0	50 665,28	0/0
<i>fd</i>	3D_1	7 920,43	0,622				
<i>fd</i>	3F_4	8 141,22	1,103	<i>d^2</i>	3F_2	52 386,11	0,744
<i>fd</i>	3H_6	8 436,70	1,167	<i>d^2</i>	3F_3	56 379,45	1,083
<i>fd</i>	3G_4	8 980,22	1,188	<i>ds</i>	1D_3	57 000,00	1,020
<i>fd</i>	3D_2	10 180,44	1,19 ₃	<i>d^2</i>	3P_0	57 413,30	0/0
<i>fd</i>	3D_3	10 741,04	1,22 ₄	<i>ds</i>	3D_1	57 846,71	0,50 ₅
<i>fd</i>	3P_1	11 122,37	1,352	<i>d^2</i>	3F_4	58 861,66	1,20 ₆
<i>fd</i>	3P_0	11 231,93	0/0	<i>ds</i>	3D_3	59 499,69	1,180
<i>fd</i>	3G_5	11 276,83	1,186	<i>d^2</i>	3P_1	60 199,63	1,50 ₅
<i>fd</i>	3P_2	13 207,54	1,432	<i>ds</i>	3D_3	62 276,81	1,33 ₉
<i>fs</i>	3H_4	15 149,6		<i>d^2</i>	3P_2	62 763,77	1,367
<i>fd</i>	1F_3	15 452,89	1,07 ₀	<i>d^2</i>	1D_3	68 361,33	1,00 ₀
<i>fs</i>	3H_5	17 883,8		<i>dp</i>	3F_2	89 603,81	0,795
<i>fs</i>	3F_2	18 863,95	0,694	<i>dp</i>	3D_1	91 603,67	0,900
<i>fd</i>	1H_5	19 009,28	1,10 ₅	<i>dp</i>	3P_0	94 581,67	0/0
<i>fd</i>	1P_1	20 224,19	1,009	<i>dp</i>	3D_3	96 411,90	1,200
<i>fs</i>	3H_6	20 772,6		<i>dp</i>	1F_3	96 514,21	1,130
<i>fs</i>	3F_3	20 840,48	1,096	<i>dp</i>	3D_3	96 788,47	1,125
<i>fs</i>	3F_4	21 783,98	1,18 ₀	<i>dp</i>	1P_1	97 387,10	1,120
<i>fs</i>	1G_4	25 972,30	1,072	<i>dp</i>	1D_3	100 002,72	1,02
<i>fs</i>	1I_6	27 431,06		<i>dp</i>	3P_2	101 166,96	1,53
<i>fs</i>	1D_2	28 232,19	1,12 ₆	<i>dp</i>	3F_3	102 303,45	1,19
<i>fs</i>	3P_0	29 298,91	0/0	<i>dp</i>	3P_1	103 315,68	1,22
<i>fs</i>	3P_1	30 402,37	1,494	<i>ps</i>	3P_0	104 067,86	0/0
<i>fs</i>	3P_2	32 866,88	1,344	<i>dp</i>	3F_4	105 374,44	1,27
<i>fp</i>	3G_3	33 561,63	0,849	<i>ps</i>	3P_1	106 262,40	1,25
<i>fp</i>	3F_2	34 995,71	0,82 ₃				

Es bedeuten die Abkürzungen in Tabelle 3:

d = diffuse Linie.*a* = stärkste σ -Komponenten an der Innenseite.*b* = stärkste σ -Komponenten an der Außenseite.*c* = stärkste σ -Komponenten in der Mitte.*y* = stärkste π -Komponente in der Mitte.*z* = stärkste π -Komponenten an der Außenseite.*R* = der Rand der unaufgelösten π -Komponente.*S* = der Schwerpunkt der unaufgelösten σ -Komponenten.

Tabelle 3. Klassifizierte Linien.

Int.	λ (\AA .)	$\nu_{\text{vak.}}$	Übergang	Zeeman-Effekt	
				beobachtet	berechnet
1)	0	8357,9	$f^3H_4 - fd^1G_4$		
	3	8104,2	$f^3H_6 - fd^3H_6$		
	1	7919,4	$f^3H_4 - f^3F_3$		
	3	7871,9	$f^3F_3 - fd^3F_4$		
	0	7821,8	$f^3D_3 - fd^1F_4$		
	2	7807,4	$f^3F_4 - fd^1G_4$		
	4	7461,18	$f^3H_6 - fd^3H_6$		
	2	7242,37	$f^3F_3 - fd^3G_3$		
	3	7121,57	$f^3F_3 - fd^3F_3$		
	1	6998,80	$f^3F_3 - f^3F_4$		
	0	6880,2	$f^3D_3 - fd^1D_3$		
	3	6869,6	$f^3F_3 - fd^1G_4$		
	0 d	6802,8	$f^3H_4 - fd^3H_4$	(0,250) —; z	(0,25 ₀) 0,85
	4	6599,40	$f^3F_4 - f^3F_4$		
	0	6461,1	$f^3F_4 - f^3F_4$	(0) 0,72; R = 0,06	(0,05 ₀) 0,71
	1	6374,4	$f^3F_3 - fd^3G_3$	(—) (0,46) (0,68 ₀) —	(0,227) (0,454) (0,681) 0,983
	3	6335,30	$f^3F_3 - fd^3F_3$ (0,27 ₂) 1,07	(0,093) (0,186) (0,279) 1,050
	3	6242,88	$f^3F_3 - fd^3F_3$		
	2 d	6188,50	$f^3I_6 - fd^3G_3$	(0) (0,39) (0,72) — — — 1,45 1,78	(0) (0,38) (0,75) — — — 1,45 1,83
	1	6119,45	$f^3F_3 - fd^3G_3$	(—) (—) (0,34) (0,46 ₀) 1,23	(0,12) (0,23) (0,35) (0,464) 1,130
	5	5883,44	$f^3G_4 - fd^3G_4$	(0) (0,23 ₀) 0,94; $\alpha\gamma$	(0) (0,22 ₀) 1,01
	1	5843,00	$f^3D_3 - fd^3P_1$	(0) 1,36; R = 0,04	(0) 1,40
	1	5814,04	$f^3P_1 - fd^3P_2$	(0) (0,26) (—) 0,59 — — —	(0) (0,27) (0,55) 0,52 — — —
	3	5740,95	$f^3P_2 - fd^3P_2$	(0) (0,10) (—) 1,42; R = 0,23	(0) (0,10) (0,20) — — — 1,32 1,42
	5	5715,50	$f^3D_3 - fd^3D_3$	(0) 1,35 ₀ ; R = 0,03	(0) 1,352
	3	5600,06	$f^3P_0 - fd^3P_1$	(0,067) 1,063	(0,064) 1,084
	4	5458,72	$f^3F_3 - f^3F_3$	(0,080) 0,711	(0,081) 0,717
	3	5447,06	$f^3F_3 - f^3F_3$	(—) (—) (—) (0,80) — 0,58 0,76 0,98	(0,20) (0,41) (0,61) (0,82) — 0,57
	7	5376,07	$f^3F_4 - fd^1G_4$	1,20 1,38 1,58 —	0,77 0,98 1,18 1,38 1,59 —

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Int.	λ (\AA)	$\nu_{\text{vak.}}$	Übergang	Zeeman-Effekt	
				beobachtet	berechnet
2	5263,1	18994,9	$f^3I_6 - fd^3H_6$	(0) 1,494; $R = 0,03$	(0) 1,494
1	5214,97	19170,24	$f^3P_1 - fd^3P_0$	(0,142) 1,49 ₀	(0,142) 1,352 1,494
1	5185,38	19279,64	$f^3P_1 - fd^3P_1$	(0) 0,63	(0) 0,66
2	5108,19	19570,97	$f^3P_3 - fd^3H_5$	(0,15) 1,37; z	(0,16) 1,39
8	5085,20	19659,45	$f^3P_3 - fd^3P_3$	(0,51) 1,21; b	(0,49) 1,16
4	5084,55	19622,00	$f^3I_6 - fd^3F_4$	(0) (0,32 ₀) 0,89 ₀ 1,21 —	(0) (0,301) 0,892 1,193 1,494
4	4943,70	20222,14	$f^3P_1 - fd^3D_2$	(0) 0,91; ay	(0) 0,93
1	4822,01	20732,46	$f^3I_6 - fd^3F_3$	(0) 1,58; cy	(0) 1,38; stärkste σ auf 1,68
0	4780,70	20911,61	$f^3I_6 - fd^3G_3$	(0) 0,615; $R = 0,02$	(0) 0,622
4	4676,31	21378,42	$f^3P_0 - fd^3D_1$	(0) 1,340; $R = 0,02$	(0) 1,340
3	4597,66	21744,12	$f^3P_2 - fd^3P_1$	(0,31) (0,59) (0,88) (1,18) 0 0,32 0,59	(0,30) (0,59) (0,89) (1,18) 0 0,30 0,59
5	4589,27	21783,88	$f^3F_4 - fd^3H_4$	0,89 1,18 1,48 1,78 2,08	0,89 1,18 1,48 1,77 2,07
6	4555,64	21944,68	$f^3I_6 - fd^1D_2$	(0,22) (0,46) 0,65 0,89 1,14 1,38	(0,22) (0,44) 0,69 0,91 1,13 1,34
3	4518,28	22126,13	$f^3P_2 - fd^3D_3$	(0) (0,11) (0,22) 1,00 — —	(0) (0,12) (0,24) 0,98 1,10 — —
4	4387,83	22783,93	$f^3I_6 - fd^3G_4$	(—) (—) (0,29) (0,38) 1,04	(0,10) (0,19) (0,29) (0,38) 1,02
4	4357,73	22941,30	$f^3I_6 - fd^3H_5$		
2	4322,73	23127,06	$f^3P_4 - fd^1F_5$		
3	4048,87	24691,30	$f^3P_4 - fd^1H_5$	(0) 1,20	(0) 1,16
1	4028,68	24815,04	$f^3P_2 - fd^3D_2$	(0) 0,76	(0) (0,05) (0,11) (0,16) (0,22) 0,80
2	3990,72	25051,08	$f^3I_6 - fd^3F_3$		0,85 — — — —
2	3963,48	25223,24	$f^3P_1 - fd^3P_2$	(0,39) (0,81) 0,34 0,71 1,14 1,53	(0,40) (0,80) 0,32 0,73 1,13 1,53
2	3849,18	25972,22	$f^3I_6 - fd^3H_4$	(0) (0,26) (0,51) 0,61 0,87 1,15 1,42 —	(0) (0,26) (0,52) 0,65 0,91 1,17 1,43
5	3692,40	27074,97	$f^3P_3 - fd^3D_1$		1,69
2	3665,47	27273,89	$f^3P_3 - fd^1D_2$	(0) (0,21) 0,62 0,82 1,03	(0) (0,20) 0,62 0,82 1,02
5	3661,48	27303,61	$f^3P_4 - fd^2G_5$	(0) 0,77; ay	(0) 0,79
3	3610,40	27689,89	$f^3P_3 - fd^3D_3$	(0) 1,50; $y, R = 0,32$; $S = 1,33$	(0) (0,08) (0,16) (0,24) (0,32)
				(0,21) 1,22; cy	— — — — 1,43 1,51

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Int.	λ (\AA .)	$\nu_{\text{vak.}}$	Übergang	Zeeman-Effekt	
				beobachtet	berechnet
5)	3606,17	27722,38	$f^1D_2 - f^3P_2^o$	(0,36) (0,76) 0,38 0,75 1,12 1,50	(0,39) (0,77) 0,36 0,74 1,13 1,51
1	3596,24	27806,65	$f^3P_2^o - f^1D_2$		(0) 0,93
5)	3591,05	27839,09	$f^1G_4 - f^1D_3$		(0,20) (0,40) 0,80 1,00 1,20 1,40
5)	3563,96	28050,70	$f^3D_2 - d^3D_2$	(0,18) (0,40) 0,80 1,01 1,21 1,40	(0) 1,15
8	3538,72	28250,76	$f^1F_3 - f^1D_3$	(0) 1,13	
7	3538,69	28251,00	$f^3G_4 - f^1H_5$		(0) 1,15
1	3531,91	28306,23	$f^3D_2 - f^1F_3$	(0) 0,94	(0) (0,12 _s) (0,25) -- -- 1,25 1,37
3	3516,82	28426,65	$d^3D_3 - f^1D_3$	(0) (0,13) (0,25) -- -- -- 1,34	(0,051) 0,859
15	3507,57	28501,64	$f^3G_3 - f^1D_3$	(0,063) 0,85 ₇	
1	3479,07	28735,11	$f^3G_3 - f^1D_3$	(0) 1,21 _s	(0) 1,215
3	3394,55	29950,56	$f^1F_3 - f^1D_3$	(0) 1,03 ₃	(0) 1,04 ₁
2	3373,70	29580,31	$f^1D_2 - f^1D_1$	(0,285) 1,13	(0,274) 1,15
10	3377,42	29599,93	$f^1G_4 - f^1D_3$	(0) 0,899; $cy, R = 0,14$	(0) 0,915
6	3339,56	29935,48	$f^3F_2 - f^1D_3$	(0) 0,899; $cy, R = 0,14$	(0,39) (0,77) 0,41 0,80 1,18 1,57
4	3320,85	30104,14	$d^3F_2 - d^3D_2$	(0,36) (0,72) -- 0,86 1,22 --	(0) (0,18 _s) (0,36 _s) -- -- 1,18 _s 1,36 _s
16	3313,68	30169,28	$f^3F_2 - f^1D_3$	(0) (0,18 _s) (0,38) -- -- 1,18 1,370	(0) 1,003
14	3300,50	30289,74	$f^1F_3 - f^1D_3$	(0) 1,00 ₆ ; $ay, R = 0,21$	(0) (0,12) (0,25) -- -- 0,97 1,10
18	3290,59	30380,97	$f^3G_3 - f^1D_3$	(0) (0,12 _s) (0,25) -- -- 0,93 _s 1,06	(0) 1,009
4	3284,09	30441,09	$f^1G_4 - f^1D_3$	(0) 1,009	(0) 1,009
16	3252,06	30931,12	$f^1F_3 - f^1D_3$	(0,14) (0,28) (0,427) 1,10 _s	(0,143) (0,286) (0,429) 1,099
20	3221,22	31035,20	$f^3G_3 - f^1D_3$	(0,22) (0,44) (0,655) -- 0,62 0,841 1,059	(0,222) (0,444) (0,666) -- 0,627 0,849
16	3216,57	31080,07	$f^1G_4 - f^1D_3$	1,28 --	1,071 1,293 --
1	3166,53	31571,20	$f^3F_3 - f^1D_3$	(0) 1,25 _s ; $y, R = 0,30$	(0) 1,22 _s
16	3148,00	31757,03	$d^3F_2 - d^3D_1$	(0,71) 1,19	(0,65) 1,10
4	3142,28	31814,84	$f^3F_2 - f^1D_3$	(0) (0,29 ₁) -- 0,79 1,07	(0) (0,29 ₀) -- 0,79 _s 1,08 _s
3	3122,40	32017,73	$f^3D_3 - f^1D_3$	(0,176) 0,78	(0,176) 0,774
4	3114,00	32037,75	$d^3D_1 - d^3D_2$ (0,36) 1,09	(0,14) (0,27) (0,41) 1,13 _s
14	3112,33	32120,98	$f^1F_3 - f^1D_3$	(0) (0,280) 0,90 1,18 1,45 _s	(0) (0,280) 0,900 1,180 1,460
7)	3097,95	32270,07	$f^1G_4 - f^1D_3$	(0) 1,30 ₆ ; $y, R = 0,20$	(0) 1,29 ₀
			 (0,43) 1,24	(0,11) (0,23) (0,34) (0,45) 1,16

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Int.	λ (Å.)	$\nu_{\text{vak.}}$	Übergang	Zeeman-Effekt	
				beobachtet	berechnet
3 d	3089,64	32356,86	$f^{23}P_2 - f^s3F_2$	(0) ... 1,64; cy, R = 0,50, S = 1,41	(0) (0,12) (0,23) (0,35) (0,47) — — — — — 1,65
6	3083,24	32424,02	$f^{23}F_4 - fd^3G_5$	(0) (0,24) (0,49) — — — 1,27 1,53 (0,23) (0,46) 0,55 0,78 1,01 1,23	(0) (0,25) (0,50) — — — 1,32 1,57 (0,23) (0,46) 0,57 0,80 1,02 1,25
12	3078,90	32469,73	$f^{23}F_2 - fs^3F_3$	(0) 0,76; y, R = 0,46	(0) 0,84
12	3066,25	32603,68	$dp^3F_2 - ds^1D_2$	(0) (0,25 ₂) (0,50) — — — 1,25 1,50 1,75 ₀	(0) (0,23 ₆) (0,47 ₂) — — — 1,22 1,46 1,69 ₆
4	3063,27	32635,40	$f^{23}D_2 - fp^3P_1$	(0) 1,77; cy	(0) (0,22) (0,43) (0,65) — — — — — 1,62 1,84
3	3033,13	32959,68	$f^{23}F_1 - fd^3D_3$	(0) 0,53	(0) 0,50
4	3027,85	33017,15	$f^{23}D_2 - fd^3D_3$	(-) (0,57) (0,88 ₀) — (0,87 ₂) 0,48 1,36	(0,301) (0,602) (0,903) 1,02 (0,857) 0,495 1,352
8)	2999,21	33332,42	$f^{23}F_3 - fd^3G_4$	(0) 0,941; y, R = 0,14 (0,21) (0,42) — 0,98 1,19 —	(0) 0,93 ₀ (0,21) (0,41) 0,78 0,99 1,19 1,40 (0,17) (0,33) (0,50) 1,09 (0,17) (0,33) 1,28
2	2995,83	33370,03	$f^{23}D_1 - fd^3P_0$	(-) (-) (0,46) — (0,36) —	(0) 1,26 (0,39 ₅) 0,50 ₅ 0,90 ₀ (0,24) (0,48) 0,64 0,88 1,13 — —
2	2995,78	33370,59	$f^{23}F_3 - fd^3G_3$	(0) 1,39; y, R = 0,30 (0,40 ₂) 0,48 ₃ 0,90 ₆	(0) (0,07) (0,13) (0,20) (0,26) 0,78 0,86
6	2986,07	33479,09	$f^{23}D_1 - fd^3P_1$	(0) (0,24) (0,48) 0,66 0,90 — —	(0) (0,14) (0,28) — — — 1,34 1,48 1,62 (0) (0,13) (0,26) (0,40) — — — — — 1,37 1,50
20	2978,75	33561,36	$f^{23}G_3 - fd^3H_4$	(0) 0,86; R = 0,25	(0) 0,900 (0) (0,225) (0,450) 0,757 0,982 1,207 — — — — — 1,11 ₀
4	2977,30	33577,71	$f^{23}D_2 - fd^3D_2$	(0) (0,16) (0,32) — — — 1,24 1,40 1,56 (0) (0,15) (0,29) (0,44) — — — — — 1,33 1,48	(0) 0,900; R = 0,07 (0) (0,25) (0,50) 0,758 1,01 1,26 — —
4	2974,94	33604,34	$f^{23}F_3 - fd^3P_2$	(0) 0,86; R = 0,25	(0) 0,900; R = 0,07 (0) (0,25) (0,50) 0,758 1,01 1,26 — —
2	2971,1	33647,8	$dp^3D_2 - d^23P_2$	(0) (0,16) (0,32) — — — 1,24 1,40 1,56 (0) (0,15) (0,29) (0,44) — — — — — 1,33 1,48	(0) 0,900; R = 0,07 (0) (0,25) (0,50) 0,758 1,01 1,26 — —
4	2961,81	33753,31	$f^{23}G_4 - fd^3F_3$	(0) 0,86; R = 0,25	(0) 0,900; R = 0,07 (0) (0,25) (0,50) 0,758 1,01 1,26 — —
6	2961,51	33756,92	$dp^3D_1 - ds^3D_1$	(0) (0,16) (0,32) — — — 1,24 1,40 1,56 (0) (0,15) (0,29) (0,44) — — — — — 1,33 1,48	(0) 0,900; R = 0,07 (0) (0,25) (0,50) 0,758 1,01 1,26 — —
6 d	2938,16	34024,98	$dp^3D_3 - d^23P_2$	(0) 0,86; R = 0,25	(0) 0,900; R = 0,07 (0) (0,25) (0,50) 0,758 1,01 1,26 — —
6	2932,49	34090,77	$fp^1G_4 - fd^3H_5$	(0) (0,16) (0,32) — — — 1,24 1,40 1,56 (0) (0,15) (0,29) (0,44) — — — — — 1,33 1,48	(0) 0,900; R = 0,07 (0) (0,25) (0,50) 0,758 1,01 1,26 — —
8	2928,67	34135,23	$dp^3D_2 - ds^3D_3$	(0) (0,16) (0,32) — — — 1,24 1,40 1,56 (0) (0,15) (0,29) (0,44) — — — — — 1,33 1,48	(0) 0,900; R = 0,07 (0) (0,25) (0,50) 0,758 1,01 1,26 — —
6	2925,60	34171,05	$fp^3F_5 - fd^3F_4$	(0) (0,16) (0,32) — — — 1,24 1,40 1,56 (0) (0,15) (0,29) (0,44) — — — — — 1,33 1,48	(0) 0,900; R = 0,07 (0) (0,25) (0,50) 0,758 1,01 1,26 — —
6	2923,92	34190,68	$dp^3D_1 - d^23P_0$	(0) (0,16) (0,32) — — — 1,24 1,40 1,56 (0) (0,15) (0,29) (0,44) — — — — — 1,33 1,48	(0) 0,900; R = 0,07 (0) (0,25) (0,50) 0,758 1,01 1,26 — —
3	2917,75	34262,98	$fp^3D_3 - fd^3P_2$	(0) (0,16) (0,32) — — — 1,24 1,40 1,56 (0) (0,15) (0,29) (0,44) — — — — — 1,33 1,48	(0) 0,900; R = 0,07 (0) (0,25) (0,50) 0,758 1,01 1,26 — —
6	2910,20	34351,86	$fp^1D_2 - fd^1F_3$	(0) (0,16) (0,32) — — — 1,24 1,40 1,56 (0) (0,15) (0,29) (0,44) — — — — — 1,33 1,48	(0) 0,900; R = 0,07 (0) (0,25) (0,50) 0,758 1,01 1,26 — —

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Int.	λ (\AA .)	$\nu_{\text{vak.}}$	Übergang	Zeeman-Effekt	
				beobachtet	berechnet
1	2907,64	34382,10	$d^3P_0 - d^3P_1$	(0) 1,51 ₀ ; $R = 0,04$	(0) 1,50 ₅
3	2904,33	34421,29	$f^3D_1 - fd^3D_2$	(0) 1,87; $R = 0,04$	(0) (0,70) 0,50 1,19 1,89
18	2898,97	34484,98	$f^3F_2 - fs^3F_2$	(0,12 ₆) 0,77	(0,15) 0,78
14	2896,70	34511,96	$d^3D_2 - ds^3D_2$	(0,21) (0,43) (0,643) — 0,92 1,130	(0,214) (0,428) (0,642) — 0,91 1,125
				1,344 1,56 —	1,339 1,55 —
3	2889,00	34608,98	$d^3D_1 - ds^1D_2$	(0) 1,08 ₇ ; $R = 0,11$	(0) 1,080
3 d	2879,19	34721,83	$f^3F^4 - fd^3G_4$	(0,142) 0,999	(0,144) 0,999
4	2871,70	34812,38	$f^3F_3 - fs^1F_3$ (0,521) 1,07	(0,129) (0,258) (0,387) (0,516) 1,04
8	2824,70	35391,59	$f^3G_4 - fd^3G_4$	(0,113) 1,084	(0,113) 1,086
7	2811,38	35559,27	$f^3F_4 - fd^3F_4$	(0) (0,356) — 1,01 ₄ 1,37 ₀	(0) (0,366) 0,622 0,988 1,354
2	2789,48	35838,42	$f^3D_2 - fd^3D_1$	(0,28 ₀) 1,12	(0,254) 1,121
8	2784,37	35904,19	$f^1F^3 - fs^2F_3$	(0) 1,35; $y, R = 0,27$	(0) 1,28
8	2778,23	35983,54	$f^3G_4 - fd^3G_5$	(0) (0,26) (0,51) (0,76) — — — —	(0) (0,26) (0,49) (0,74) — — — —
7	2776,84	36001,55	$f^3F_3 - fs^2F_4$	1,70 1,96	1,71 1,96
8	2775,05	36024,77	$f^3F_3 - fd^1D_2$	(0) 1,037; $R = 0,12$	(0) 1,034
7	2765,93	36143,55	$f^3G_5 - fd^3G_5$	(0) 1,198; $b, R = 0,09$	(0) 1,197
3	2761,55	36200,48	$f^3F_4 - fs^1F_3$	(0) 1,134; $R = 0,07$	(0) 1,132
8	2760,70	36212,01	$d^3D_2 - d^3P_1$	(0) (0,33) 0,86 1,19 —	(0) (0,31) 0,90 1,20
3	2757,21	36257,85	$f^3D_2 - fs^1F_3$	(0) 1,07; $y, R = 0,09$	(0) 1,11
3	2731,70	36596,42	$f^1D_2 - fd^3P_2$	(—) (0,74) — — 1,04 ₅ 1,41 ₅ — —	(0,40) (0,80) — 0,63 1,03 ₀ 1,43 ₂ 1,83 —
4 d	2725,40	36681,02	$f^3D_1 - fd^3D_1$	(0,130) 0,562	(0,127) 0,559
3	2721,82	36729,40	$f^3D_1 - fd^3D_2$	(0) 1,25; $z, R = 0,11$	(0,017) (0,034) (0,051) 1,22
3	2721,40	36734,92	$d^3P^0 - ds^3D_2$	(0) 0,51; $R = 0,04$	(0) 0,50 ₅
4	2721,40	36734,92	$d^3P^0 - ds^3D_1$	(0) 1,190; $b, R = 0,10$	(0) 1,190
8	2708,39	36911,38	$d^3D_2 - ds^3D_2$	(0) 1,083; $y, R = 0,17$	(0) 1,080
6	2700,86	37014,28	$d^1F_3 - ds^3D_2$	(0,37 ₅) 1,14 1,53	(0,38 ₅) 1,12 ₀ 1,50 ₅
4 d	2688,30	37187,23	$d^1P^1 - d^3P_1$	(0) 0,771; $R = 0,11$	(0) 0,770
15	2686,07	37218,08	$d^3F_2 - ds^3F_2$	(0) 1,075; $R = 0,11$	(0) 1,070
10	2680,90	37289,84	$f^3D_2 - fd^3D_2$		

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Int.	λ (\AA .)	$\nu_{\text{calc.}}$	Übergang	beobachtet	Zeeman-Effekt	berechnet
7	2673,65	37390,95	$f^3p^3F_4 - f^3s^3F_4$	(-) (-) (0,41) (0,55) 1,15	(0,15) (0,30) (0,45) (0,60) 1,14	
4	2667,95	37470,84	$f^3p^3D_2 - fd^3D_2$	(0,132) 0,96	(0,144) 0,948	
6	2666,88	37486,87	$f^3p^3F_3 - fd^3F_4$	(0,080) 0,987	(0,082) 0,987	
7	2638,60	37887,60	$dp^1P_1 - ds^1D_2$	(0) 1,211; $R = 0,07$	(0) 1,210	
5	2637,64	37901,40	$p^3P_1 - d^3D_2$	(0) (0,25) 0,77 1,02 1,27	(0) (0,25) 0,75 1,00 1,25	
6	2635,86	37926,85	$dp^3D_3 - d^3s^3F_4$	(0) 1,325; $c y, R = 0,21$	(0) 1,32	
7	2609,21	38114,35	$f^3p^3D_1 - fd^3D_3$	(0) (0,403) 0,51 0,92 1,320	(0) (0,413) 0,495 0,908 1,321	
20	2600,62	38440,62	$f^3p^3G_5 - fd^3G_4$	(0) 1,244; $R = 0,07$	(0) 1,245	
20	2697,31	38489,73	$f^3p^3D_3 - fd^3G_4$	(0) 1,159; $R = 0,07$	(0) 1,160	
2	2591,25	38579,88	$f^3p^3G_4 - fd^3H_4$ (0,95) 1,00	(0,22) (0,44) (0,66) (0,88) 1,00	
3	2587,20	38640,27	$f^3p^3F_4 - fd^3G_3$	(0) 0,64; $a y, R = 0,33$, $S = 0,73$	(0) (0,12) (0,24) 0,63 0,75 - - -	
10	2583,35	38697,85	$f^3p^3D_2 - fd^3G_3$	(0) 1,22	(0) 1,17	
25	2571,61	38874,50	$f^3p^3F_4 - fd^3F_3$	(0) 1,018; $R = 0,10$	(0) 1,018	
10	2567,82	38931,88	$f^3p^3D_2 - fd^3F_3$	(0) 1,067; y	(0) 1,067	
25	2564,37	38984,25	$f^3p^3G_5 - fd^3H_6$	(0) 1,52; $y, R = 0,33$, $S = 1,37$	(0) (0,19) (0,39) - - - 1,42 1,61	
4	2559,15	39063,76	$f^3p^1D_2 - fd^3D_3$	(0) 0,983; $R = 0,05$	(0) 0,984	
12	2555,22	39123,84	$f^3p^3F_3 - fd^1G_4$	(0) (0,25) (0,49) - - - 1,25 1,50	(0) (0,25) (0,49) - - - 1,22 1,46	
15	2554,73	39131,35	$f^3p^3F_3 - fd^3F_2$	(0) 0,95; $a y, R = 0,10$	(0) 0,98	
12	2549,54	39211,00	$f^3p^3F_4 - fd^3H_6$	(0) 0,651; $y, R = 0,21$	(0) 0,666	
8	2549,12	39217,46	$dp^3D_1 - d^3s^3F_2$	(0) 1,51; $y, R = 0,45$	(0) 1,415	
15	2545,09	39279,55	$f^3p^3G_5 - fd^3F_4$	(0) 0,89; $y, R = 0,34$	(0) 0,95	
5	2541,86	39339,46	$f^3p^3D_3 - fd^3F_4$	(0,19) (0,37 _s) 0,81 1,00 1,21 1,40	(0,18) (0,36) 0,84 1,02 1,20 1,38	
12	2536,54	39411,89	$dp^3D_2 - ds^1D_2$	(0) 1,238; $y, R = 0,20$	(0) 1,240	
12	2529,96	39514,44	$dp^1F_3 - ds^1D_2$	(0,64 _s) 0,82	(0,61 _s) 0,81	
4	2528,34	39539,76	$dp^3F_3 - ds^3P_3$	(0) 1,50; $c y, R = 0,40$, $S = 1,40$	(0) (0,11) (0,23) (0,34) - - -	
8	2528,31	39540,23	$dp^1P_1 - ds^3D_1$		1,37 1,48	
20	2522,96	39624,06	$f^3p^1D_2 - fd^3D_3$			
20	2514,31	39760,38	$f^3p^3G_4 - fs^1F_3$			

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Int.	λ (\AA)	$\nu_{\text{vak.}}$	Übergang	Zeeman-Effekt	
				beobachtet	berechnet
25	2512,69	39786,01	$f p^3 F_3 - f s^3 F_3$	(0,256) 1,000	(0,257) 1,021
15	2512,52	39788,78	$d p^3 D_3 - d s^1 D_2$	(0,18) (0,36) (0,540) — 0,84 1,02 1,20	(0,180) (0,360) (0,540) — 0,847
30	2501,08	39970,68	$f p^3 D_3 - f s^1 F_3$	1,38 —	1,027 1,207 1,387 —
12	2497,60	40026,37	$d p^3 F_3 - d s^3 D_3$	(0,36) 1,25	(0,38) 1,26
12	2497,22	40032,46	$d p^3 D_3 - d s^3 F_3$	(0) 0,96; $y, R = 0,26$	(0) 0,97
15	2475,29	40387,07	$d p^1 P_1 - d s^1 D_2$	(0) 0,95 ₁ ; $R = 0,05$	(0) 0,97
20	2473,94	40403,12	$d p^3 D_3 - d s^3 F_3$	(0,106) 1,103	(0,108) 1,104
5	2468,19	40503,27	$d p^1 D_2 - d s^3 D_2$		
4	2467,58	40513,28	$f p^3 F_4 - f d^1 G_4$		
2	2465,24	40551,73	$d p^3 P_1 - d s^3 P_2$	(0,321) 0,97	(0,310) 1,023
30	2463,70	40577,08	$f p^3 D_3 - f d^3 F_2$	(0,509) 0,95	(0,473) 0,857
12, 20	2441,27	40949,87	$f p^3 G_4 - f s^3 F_4$	(0,39) 1,18	(0,26) 1,18
15	2431,70	41111,02	$f p^3 G_5 - f s^3 F_4$	(0) 1,21	(0) 1,19
10	2428,77	41160,60	$f p^3 D_3 - f s^3 F_4$	(0) 1,24	(0) 1,24
40	2427,96	41174,33	$f p^3 F_4 - f s^3 F_3$	(0) 1,10	(0) 1,07
10	2424,59	41231,55	$f p^3 D_2 - f s^3 F_3$	(0) 1,06	(0) 1,15
30	2413,50	41421,00	$f p^3 D_1 - f d^3 F_2$	(0) 0,94	(0) 0,84
15	2399,25	41666,99	$d p^3 P_2 - d s^3 D_2$	(0,65) 1,35	(0,63) 1,36
30	2391,53	41801,49	$f p^3 F_3 - f s^3 F_3$	(0) 1,15	(0) 1,20
9	2386,81	41884,14	$f p^1 D_8 - f d^3 D_1$		
15	2371,41	42156,12	$d p^3 D_2 - d s^3 D_1$		
10	2368,96	42199,71	$f p^3 G_4 - f d^3 G_3$	(0) 1,44	(0) 1,55
15	2363,09	42304,53	$f p^1 D_2 - f s^1 F_3$	(0) 1,00	(0) 1,02
10	2357,22	42403,86	$f p^3 D_3 - f d^3 G_3$	(0,92) 1,06	(0,87) 1,04
10	2355,90	42433,63	$f p^3 G_4 - f d^3 F_3$	(0) 1,24	(0) 1,35
4	2344,28	42643,94	$f p^3 D_3 - f d^3 F_3$	(0) 1,11	(0,52) 1,11
8	2337,36	42770,18	$f p^3 G_4 - f d^3 H_5$		
20	2335,52	42803,87	$d p^3 F_3 - d s^3 D_2$	(0) 1,22	(0) 1,20

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Int.	λ (\AA .)	ν vak.	Übergang	Zeeman-Effekt	
				beobachtet	berechnet
10	2328,60	42 931,06	$f p^3 G_5 - f d^3 H_5$	(0,60) —	(0,68) 1,12
15	2324,72	43 002,70	$d p^1 D_2 - d s^1 D_2$	(0) 1,03	(0) 1,02
20	2319,62	43 097,24	$d p^3 F_4 - d s^3 D_3$	(0) 1,16	(0) 1,17
5	2318,60	43 116,20	$d p^3 F_1 - d^3 F_1$	(0,47) 0,81	(0,45) 0,86
10	2311,58	43 247,13	$f p^3 D_2 - f s^3 F_1$	(0) 1,20	(0) 1,23
20	2301,22	43 441,81	$d p^3 F_3 - d^3 F_4$	(0) 1,21	(0) 1,43
8	2298,22	43 498,51	$p^3 P_3 - d^3 P_2$	(0) 0,96	(0) 0,97
10	2297,25	43 516,87	$f p^1 D_2 - f d^1 D_2$	(0) 1,16	(0) 1,15
20	2291,65	43 623,20	$d p^1 D_3 - d^3 F_3$	(0,85) 0,95	(0,61) 0,98
10	2287,57	43 701,00	$f p^3 F_4 - f d^3 H_4$	(0) 1,20	(0) 1,16
10	2281,57	43 815,91	$d p^3 P_1 - d s^3 D_2$	(0) 1,31	(0) 1,51
10	2278,86	43 868,01	$p^3 P_0 - d^3 P_1$		
5	2270,66	44 026,42	$d p^3 D_2 - d^3 F_1$		
4	2263,42	44 167,23	$d p^3 P_2 - d s^1 D_2$		
6	2257,57	44 281,67	$f p^3 D_3 - f d^1 G_4$		
5	2251,46	44 401,82	$d p^3 D_3 - d^3 F_2$		
3	2234,76	44 733,60	$f p^3 G_4 - f s^3 F_3$		
4	2234,24	44 744,01	$f p^1 D_2 - f d^3 G_3$		
15	2221,47	45 001,19	$d p^1 P_1 - d^3 F_2$	(0) 0,70	(0) 0,56
25	2206,65	45 303,39	$d p^3 F_3 - d s^1 D_2$	(0) 1,25	(0) 1,18
25	2198,60	45 493,24	$d p^3 P_1 - d s^3 D_1$	(0,78) 0,85	(0,72) 0,86
5	2177,86	45 902,20	$d p^3 P_1 - d^3 P_0$	(0) 1,14	(0) 1,22
15	2176,86	45 923,92	$d p^3 F_3 - d^3 F_3$		
18	2170,28	46 062,51	$p^3 P_1 - d^3 P_1$		
8	2162,82	46 221,37	$p^3 P_0 - d s^3 D_1$	(0) 0	(0) 0,51
30	2149,25	46 513,16	$d p^3 F_4 - d^3 F_4$		
20	2137,70	46 762,69	$p^3 P_1 - d s^3 D_2$		
10	2115,26	47 260,50	$f p^3 G_4 - f d^3 H_4$		
15	2099,42	47 616,34	$d p^1 D_2 - d^3 F_2$		

Anmerkungen zur Tabelle 3.

¹) Die Wellenlängen λ 8357,9 bis 6335,30 und λ 6188,50, 5263,1 sind nur an Aufnahmen mit dem 3-Prismen-Apparaten gemessen. — ²) Wellenlänge ungenau durch Störung Th II λ 6462,60. — ³) Aufspaltung unmeßbar wegen Störung Th II λ 6188,07. — ⁴) Sehr schwache Linie; σ -Aufspaltung nur roh gemessen. — ⁵) Zeeman-Effekt nach Lier. — ⁶) Schwache Linie; σ -Aufspaltung sehr roh gemessen. — ⁷) Schwerpunkt der unaufgelösten π -Komponenten in niedrigem Felde auf λ 636 gemessen; σ -Aufspaltung ungenau. — ⁸) Durch Störung benachbarter Th II-Linien nur einseitig meßbar; Außenrand der σ -Komponenten ungefähr 2,01. — ⁹) Die Linie λ 2995,83 wurde aus dem Termschema berechnet und erklärte die mit der Lummer-Platte beobachtete asymmetrische Aufspaltung von λ 2995,78. Nachher wurde sie auf den Gitteraufnahmen identifiziert und die Zerlegung einseitig und ziemlich roh gemessen. — ¹⁰) Nach Lier ist die σ -Aufspaltung 1,13. — ¹¹) Eine Th II-Linie liegt nahezu an derselben Stelle und verdeckt die schwächeren Zeeman-Komponenten. Die Bezeichnung $R = 0,04$ bezieht sich deshalb auf die stärkste π -Komponente. Die beiden Linien werden mit der Lummer-Platte ohne Feld aufgelöst. — ¹²) Unterhalb 2450 Å sind die Zeeman-Effekte den Messungen Liers entnommen, mit Ausnahme von λ 2328,60, 2298,22 und 2221,47; alle Aufspaltungen sind mit einem Prismenspektrographen ermittelt worden und haben daher nur relativen Wert.

5. Die g-Summen.

Die Theorie verlangt bekanntlich, daß die Summe der g -Werte derjenigen Niveaus, die gleiches J haben und einem isoliert liegenden Term-multiplett angehören, unabhängig von der Kopplung sein soll. Liegen aber Terme, die von verschiedenen, aber „gleichartigen“ Elektronenkonfigurationen herrühren, durcheinander, so ist die Summation über alle „gleichartige“ Terme mit gleichem J zu erstrecken. Mit „gleichartig“ wird hier das Geradesein bzw. Ungeradesin der Paritätszahl Σl gemeint. Das Th III-Spektrum zeigt einige schöne Beispiele von Störungen dieser Art. Wir haben in Tabelle 4 die beobachteten und die nach der Landé-Formel berechneten g -Werte nach gleichen J -Werten geordnet und die g -Summen aufgestellt. Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf unbekannte g -Werte und sind auf der Basis der g -Summenregel berechnet worden. Sie haben somit für den Vergleich keinen Wert. Die Störung der ungeraden fs - und fd -Gruppen zeigt sich sehr schön in den g -Werten, zumal für $J = 2$, indem sich die Abweichungen der g -Summen vom theoretischen Wert gegenseitig aufheben und die totalen g -Summen $fs + fd$ nahezu gleich den erwarteten sind. Im allgemeinen bilden die Ergebnisse eine starke Stütze für die Güte der nach der beschriebenen Methode bestimmten g -Werte. Nur bei den g -Summen für $J = 3$ kommen Abweichungen vor, die über die Meßfehler hinausgehen.

Tabelle 4. Die g -Summen (ungerade Terme).

Term	J		6		5		4		3		2		1	
	Beob.	L-S	Beob.	L-S	Beob.	L-S	Beob.	L-S	Beob.	L-S	Beob.	L-S	Beob.	L-S
f_s														
3F														
1F														
g -Summe f_s														
f_d														
3H														
3G														
3F														
3D														
3P														
1H														
1G														
1F														
1D														
1P														
g -Summe f_d														
g -Summe $f_s + f_d$														
d_p														
3F														
3D														
3P														
1F														
1D														
1P														
g -Summe d_p														
p_s														
3P														
1P														
g -Summe p_s														
g -Summe $d_p + p_s$														
g -Summe aller ungeraden Konf.														
	1,16 ₇	1,167	3,24 ₁	3,233	6,64 ₀	6,600	9,70 ₉	9,665	(10,83 ₁)	10,835	(8,48 ₃)	8,500		

Tabelle 4. Die g -Summen (gerade Terme).

Term		6		5		4		3		2		1	
		Beob.	L-S	Beob.	L-S	Beob.	L-S	Beob.	L-S	Beob.	L-S	Beob.	L-S
f^2	3H	()	1,167	(1,033)	1,033	0,81 _n	0,800	1,096	1,083	0,694	0,667	1,494	1,500
	3F					1,18 ₀	1,250			1,344	1,500		
	3P	()	1,000										
	1I					1,072	1,000						
	1G									1,12 ₆	1,000		
g -Summe f^2	f^2	(2,167)	2,167	(1,033)	1,033	3,06 ₂	3,050	1,096	1,083	3,16 ₄	3,167	1,494	1,500
	3G					1,14	1,050	0,849	0,750				
	3F			1,207	1,200	1,069	1,250	0,971	1,083	0,82 ₃	0,667		
	3D							1,207	1,333	0,988	1,167	0,495	0,500
	1G					1,105	1,000	1,170	1,000				
g -Summe $f p$	$f p$									1,03 ₀	1,000		
				1,207	1,200	3,31 ₄	3,300	4,197	4,166	2,84 ₁	2,834	0,495	0,500
		(2,167)	2,167	(2,240)	2,233	6,37 ₆	6,35 ₀	5,293	5,249	6,00 ₅	6,001	1,989	2,000
	3D							1,339	1,333	1,180	1,167	0,50 ₅	0,500
	1D									1,020	1,000		
g -Summe $d s$	$d s$							1,339	1,333	2,200	2,167	0,50 ₅	0,500
								1,083	1,083	0,744	0,667		
	3F					1,20 ₅	1,250			1,36 ₇	1,500	1,50 ₅	1,500
	3P					(1,04 ₅)	1,000						
	1G									1,00 ₀	1,000		
g -Summe d^2	d^2					(2,25 ₀)	2,250	1,083	1,083	2,11 ₁	2,167	1,50 ₅	1,500
						2,25 ₀	2,250	2,422	2,416	4,31 ₁	4,334	2,01 ₀	2,000
	g -Summe $d s + d^2$												
g -Summe aller geraden Konf.		(2,167)	2,167	(2,240)	2,233	(8,62 ₆)	8,600	7,715	7,665	10,31 ₅	10,335	3,99 ₀	4,000

6. Analogie zwischen den Th III-, Ce III- und La II-Spektren.

Die relativen Lagen der Niveaus ein und derselben Konfiguration in den Spektren des Th III, des Ce III und des La II zeigen eine große Ähnlich-

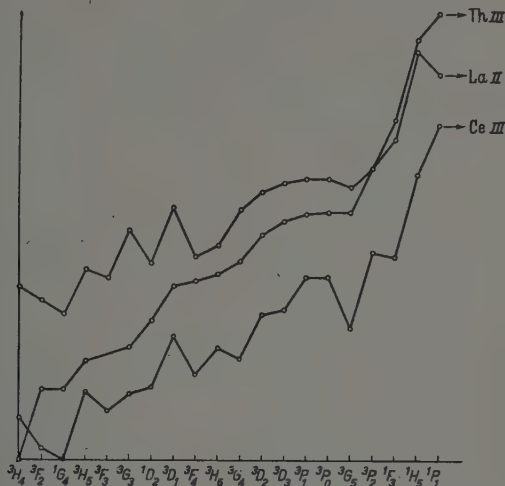


Fig. 13. Relative Lagen der fd -Terme in den Th III-, La II- und Ce III-Spektren.

keit. Besonders deutlich tritt diese in den graphischen Darstellungen der Fig. 13 und 14 hervor.

In Fig. 13 sind die Terme der fd -Gruppe der drei Spektren gezeichnet. Die zugrunde gelegten Termwerte sind für Ce III der Arbeit von Russell, King und Lang¹⁾ entnommen, während die des La II von Russell und Meggers²⁾ stammen. Der auffallendste Unterschied ist, daß im Th III das 3H_4 -Niveau am tiefsten liegt, anstatt 1G_4 , wie in den Ce III- und La II-Spektren. Weiter ist bei

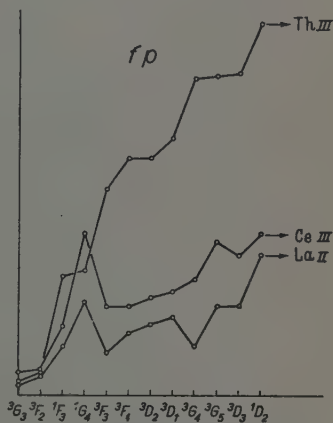


Fig. 14. Relative Lagen der fp -Terme in den Th III-, La II- und Ce III-Spektren

¹⁾ H. N. Russell, R. B. King u. R. J. Lang, Phys. Rev. **52**, 456, 1937.

— ²⁾ H. N. Russell u. W. F. Meggers, Journ. of Res. N. B. S. **9**, 625, 1932.

Ce III und La II der 3P -Term regelrecht und im Th III-Spektrum verkehrt.

Die Fig. 14 stellt die Terme der f p -Gruppe in den drei Spektren dar. Der Deutlichkeit halber wurden die ohnedies nur relativen Termwerte etwas verschoben. Der 3D -Term ist in allen drei Spektren verkehrt. Bezüglich der Anordnung der 1G_4 - und des 3G_4 -Terms sehe man den letzten Absatz.

In der ds -Gruppe liegt in den Spektren des Th III und des La II das 1D -Niveau unterhalb des 3D -Terms, beim Ce III ist die Anordnung die umgekehrte. Die Ähnlichkeit in den relativen Lagen der Termgruppen untereinander ist weniger ausgeprägt. Im La II-Spektrum sind $5d^2$ und $5d6s$ die tiefsten Termgruppen, beim Ce III soweit bekannt $4f5d$ und $4f6s$, während $5f7s$ und $5f6d$ nach unserer Auffassung die tiefsten Termgruppen des Th III darstellen. Im Th III-Spektrum liegt $5f^2$ oberhalb $5f6d$, ebenso wie im La II-Spektrum $4f^2$ höher als $4f5d$ liegt, aber beim Th III ist das f -Elektron relativ viel stärker gebunden. Beim Ce III sind die $4f^2$ -Terme nicht bekannt, jedoch werden sie von Russell, King und Lang in der unmittelbaren Nähe der fd -Konfiguration vermutet.

Die Normierung der zwei Termsysteme, wie wir sie vorgenommen haben (es wurde analog dem Ce III das ds 1D_2 -Niveau auf etwa 57000,00 abgeschätzt), enthält indessen einen sehr unbefriedigenden Punkt: Die fd -Konfiguration befindet sich nicht zwischen der d^2 -Gruppe und der nachher entdeckten f^2 -Gruppe, wie man nach einer einfachen Überlegung, die im Falle des La II und anderer Spektren zutrifft, erwarten sollte, sondern sie liegt am tiefsten. Es ließe sich diese bedenkliche Unregelmäßigkeit nur dadurch beseitigen, daß man die d^2 , ds -Gruppe etwa 10000 cm^{-1} unter die fd - und die fs -Konfigurationen annähme. Dem widersprechen aber alle anderen Umstände; es ist durchaus unwahrscheinlich, daß das am besten ausgebildete Termsystem der fs , fd - und f^2 , fp -Konfigurationen, das auch die stärksten und am meisten charakteristischen Th III-Linien umfaßt, das oben liegende System ist. Aus diesem Grund haben wir uns entschieden, die ursprüngliche Normierung vorläufig aufrechtzuerhalten. Die Aufklärung dieses Problems wird auch für andere Spektren wichtig sein und ist Gegenstand fortgesetzter Untersuchung. Vielleicht wird hier die Struktur des Th II-Spektrums, in deren Entschleierung wir gewisse Fortschritte gemacht haben, Aufschluß geben können¹⁾.

Ebenso wie die Termfolgen zeigen auch die g -Werte der entsprechenden Niveaus in den drei Spektren eine auffällige Ähnlichkeit. Im allgemeinen

¹⁾ Es wurden bisher einige 350 Linien des Th II-Spektrums in ein System von etwa 60 Termen eingeordnet und die Identität einiger Terme festgestellt.

nähern sich die beobachteten Werte in der Reihenfolge La II, Ce III, Th III immer mehr den Grenzwerten der $J - J$ -Kopplung. In Tabelle 5 sind die Werte für die fp -Konfiguration zusammengestellt.

Tabelle 5. Vergleich der g -Werte in der fp -Konfiguration.

Term	$L \rightarrow S$	La II	Ce III	Th III	$J - J$
$fp\ ^3G_3$	0,750	0,873	0,87	0,849	0,825
3F_3	0,667	0,732	0,82	0,82 ₃	0,889
1F_3	1,000	0,953	1,16	1,170	1,202
1G_4	1,000	1,060	1,05	1,105	1,083
3F_3	1,083	1,061	0,95	0,971	0,996
3F_4	1,250	1,141	1,09	1,069	1,036
3D_2	1,167	1,100	0,99	0,988	0,897
3D_1	0,500	0,495	0,40	0,495	0,500
3G_4	1,050	1,146	1,135	1,14	1,181
3G_5	1,200	1,203	1,21	1,207	1,200
3D_3	1,333	1,306	1,24	1,207	1,143
1D_2	1,000	1,046	1,08	1,03 ₆	1,048

Es sind die g -Werte in der letzten Spalte denjenigen fp -Termen zugeordnet worden, denen sie unter Berücksichtigung der relativen Lagen im Th III-Spektrum entsprechen. Wo diese Lagen erheblich von der Anordnung der Niveaus im La II und im Ce III abweichen, sollen die g -Werte für $J - J$ -Kopplung nicht mit denen des La II und des Ce III in derselben Zeile verglichen werden, sondern mit denen der ähnlich liegenden Terme mit gleichem J . Das trifft namentlich für die 1G_4 - und 3G_4 -Terme zu. Der Analogie der drei Spektren nach würde eine Vertauschung dieser zwei Terme im Th III-Spektrum wünschenswert erscheinen, aber der umgekehrte Vorgang wäre gleichberechtigt; die für das Th III-Spektrum angenommene Anordnung wurde hauptsächlich aus Intensitätsgründen gewählt.

7. Besprechung der einzelnen Termgruppen.

1. ds und d^2 . Da diese beiden geraden Termgruppen sich überdecken, wird eine gegenseitige Störung zu erwarten sein. Die g -Summen für $J = 2$ haben dann auch entgegengesetzte Abweichungen vom theoretischen Wert. Alle Triplette sind regelrecht. Die 1G_4 - und 1S_0 -Niveaus der d^2 -Gruppe wurden nicht gefunden.

2. dp und ps . Mit Ausnahme des 3P -Terms sind die Triplets in der dp -Konfiguration regelrecht. Die ps -Niveaus 3P_2 und 1P_1 sind nicht gefunden worden; ihre Kombinationen liegen wahrscheinlich unterhalb 2000 Å. Die Störung der beiden Gruppen zeigt sich aber schön in den

g -Summen der dp ; für $J = 2$ und $J = 1$ sind sie 0,21 bzw. 0,24 zu hoch. Diese Abweichungen liegen weit außerhalb der Fehlergrenzen und sind zweifelsohne von den noch fehlenden ps -Niveaus verursacht worden.

3. fs und fd . Zu der fd -Konfiguration gehört auch der tiefste Term, nämlich 3H_4 . Mit Ausnahme des $fd\ {}^3P$ -Terms sind alle Triplets regelrecht. Die Spannweiten der Triplets in der fd -Gruppe zeigen eine regelmäßige Abnahme mit L . Die Singuletterme liegen abwechselnd höher und tiefer als die zugehörigen Triplets, wie es die quantenmechanische Theorie verlangt: ${}^1(H, F, P)$ sind auf Grund theoretischer Erwägungen gefunden. Der Term 1P_1 ist aber unsicher, da er sich nur auf eine Linie stützt. Wegen der Störung durch die fs -Terme würde eine exakte Berechnung der fd -Terme zwecklos sein. Wir haben aber mit Hilfe der von Condon und Shortley¹⁾ für die fd -Konfiguration gegebenen Formeln den Schwerpunkt S_P der P -Terme berechnet unter der Voraussetzung der Russell-Saunders-Kopplung; es kann somit nur eine rohe Anpassung erwartet werden.

Die gebrauchten Gleichungen sind

- (1) $S_P = F_0 + 24 F_2 + 66 F_4$
- (2) $S_D = F_0 + 6 F_2 - 99 F_4 = 8139$ (berechnet 7832)
- (3) $S_F = F_0 - 11 F_2 + 66 F_4 = 10654$ („ 10296)
- (4) $S_G = F_0 - 15 F_2 - 22 F_4 = 6044$ („ 6394)
- (5) $S_H = F_0 + 10 F_2 + 3 F_4 = 11915$ („ 12230)

Die Gleichungen (2) bis (5) liefern nach der Methode der kleinsten Quadrate die Parameterwerte $F_0 = 10142,6$, $F_2 = 198,1$ und $F_4 = 35,3$; die erste Gleichung gibt dann $S_P = 17230$. Da der Schwerpunkt der 3P bekannt ist, $S_{3P} = 12293$, ergibt sich das 1P_1 -Niveau zu ${}^1P_1 = 22166$, während der beobachtete Wert ${}^1P_1 = 20224$ ist. Setzen wir die Parameterwerte in die Gleichungen (2) bis (5) ein, so erhalten wir für die Schwerpunkte die eingeklammerten Werte.

4. f^2 . Sämtliche Triplets liegen regelrecht. Die Terme 3H_6 und 3H_5 sind nur durch die starken infraroten Linien $\lambda\ 8104,2$ und $\lambda\ 7461,18$ identifiziert worden. Der Term 1I_6 ist nicht ganz sicher, vielleicht liegt er höher. Das 1S_0 -Niveau, welches aus theoretischen Gründen sehr hoch erwartet werden darf, ist nur durch $\lambda\ 9284,09$ auf den unsicheren $fd\ {}^1P_1$ -Term basiert. Daß $\lambda\ 9284,09$ der Übergang ${}^1S_0 - {}^1P_1$ ist, ist allerdings auf Grund des Zeeman-Effektes sehr wahrscheinlich.

¹⁾ E. U. Condon u. G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, S. 206.

Die Säkulärgleichungen der f^2 -Konfiguration sind für $J = 4, 2$ dritten Grades, für $J = 6, 0$ quadratisch, und für $J = 5, 3, 1$ linear. Es lassen sich für die Wurzel ε bei beliebiger Kopplung folgende lineare Beziehungen herleiten:

- (1) $\Sigma \varepsilon_6 = 2 F_0 - 42 F_4 - 12 F_6 + 5/2 \zeta_f,$
- (2) $\Sigma \varepsilon_5 = F_0 - 25 F_2 - 51 F_4 - 13 F_6 - 1/2 \zeta_f,$
- (3) $\Sigma \varepsilon_4 = 3 F_0 - 65 F_2 + 13 F_4 - 221 F_6 - 3/2 \zeta_f,$
- (4) $\Sigma \varepsilon_3 = F_0 - 10 F_2 - 93 F_4 - 286 F_6 - 1/2 \zeta_f,$
- (5) $\Sigma \varepsilon_2 = 3 F_0 + 54 F_2 - 99 F_4 - 858 F_6 - 3/2 \zeta_f,$
- (6) $\Sigma \varepsilon_1 = F_0 + 45 F_2 + 93 F_4 - 1287 F_6 - 1/2 \zeta_f,$
- (7) $\Sigma \varepsilon_0 = 2 F_0 + 105 F_2 + 281 F_4 + 429 F_6 - \zeta_f.$

Zwischen ε_5 , ε_3 und ε_1 , also zwischen den Niveaus 3H_5 , 3F_3 und 3P_1 , besteht nun eine einfache zahlenmäßige Beziehung. Subtrahieren wir nämlich (2) und (4) von (6), so ergibt sich

$$(6)-(2) = {}^3P_1 - {}^3H_5 = 14 (5 F_2 + 6 F_4 - 91 F_6)$$

und

$$(6)-(4) = {}^3P_1 - {}^3F_3 = 11 (5 F_2 + 6 F_4 - 91 F_6),$$

so daß

$$\frac{{}^3P_1 - {}^3H_5}{{}^3P_1 - {}^3F_3} = \frac{14}{11}.$$

Mit Hilfe dieser Beziehung und den bekannten Niveaus 3P_1 und 3F_3 berechnet sich für den 3H_5 -Term der Wert 18240, mit dem der gefundene Term in befriedigender Übereinstimmung ist. In der f^2 -Konfiguration des La II ist das Verhältnis etwas größer als $14/11$.

Aus den Gleichungen (3), (4), (5) und (6) berechnen wir die Parameter: $(F_0 - 1/2 \zeta) = 25626,6$, $F_2 = 207,7$, $F_4 = 42,0$ und $F_6 = 4,6$. Setzen wir diese in die letzte Gleichung ein, so bekommen wir ${}^1S_0 = 55450$. Der beobachtete Term liegt zwar um 5000 cm^{-1} tiefer, befindet sich aber doch, wie die Theorie fordert, weit außerhalb der übrigen f^2 -Terme. In der f^2 -Gruppe des La II ist jedoch die Übereinstimmung viel besser: Es berechnet sich in derselben Weise wie oben ${}^1S_0 = 69999$, während von Russell und Meggers $S_0 = 69505$ gefunden wurde.

5. $f p$. Zuerst wurde ein 1D -Niveau als tiefstes Glied dieser Gruppe gefunden. Durch die Analyse des langwelligen Spektralgebietes stellte sich heraus, daß es zu der f^2 -Gruppe gehörte. Danach wurde auch der hohe Term $f p {}^1D_2$ identifiziert.

Die Kopplung zeigt hier einen deutlichen $J-J$ -Charakter, indem sich die Unterordnung in vier Gruppen bereits vollzogen hat. Schreiben wir nämlich

$$(l_1, s_1) (l_2, s_2) = j_1, j_2 = J$$

und setzen wir die Quantenzahlen der f - und p -Elektronen ein, so ergeben sich

$$\begin{aligned} (1/2, 3) (1/2, 1) &= 7/2, 3/2 \text{ mit } J\text{-Werten } 5, 4, 3, 2, \\ &\quad 5/2, 3/2 \text{ „ „ „ „ } 4, 3, 2, 1, \\ &\quad 7/2, 1/2 \text{ „ „ „ „ } 4, 3, \\ &\quad 5/2, 1/2 \text{ „ „ „ „ } 3, 2. \end{aligned}$$

Gerade diese Anordnung tritt im Spektrum auf. Wie weit wir aber noch von der echten $J-J$ -Kopplung entfernt sind, zeigen die ziemlich großen Termabstände innerhalb der Gruppen.

Es wurden dennoch auf Grund der $J-J$ -Kopplung einige quantitative Berechnungen ausgeführt. Die gebrauchten Gleichungen wurden mit Hilfe der von Shortley und Fried¹⁾ gegebenen Transformationsmatrix hergeleitet. Die sechs Parameter wurden mittels der 12 fp -Terme nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Es zeigt sich, daß die Konfiguration in allgemeinen Zügen befriedigend durch die Gleichungen beschrieben wird. Die Tabelle 6 vergleicht die beobachteten und die berechneten Terme.

Tabelle 6. Beobachtete und berechnete Terme der fp -Gruppe.

Gruppe	J	Beobachtet*	Berechnet	Gruppe	J	Beobachtet	Berechnet
$7/2, 3/2$	2	49804,50	49701	$7/2, 1/2$	4	38580,05	38712
	3	47470,43	47159		3	38430,80	38349
	5	47420,95	47480	$5/2, 1/2$	2	34995,71	34819
	4	47260,22	47469		3	33561,63	33689
$5/2, 3/2$	1	44601,75	44761				
	2	43758,29	43496				
	4	43700,83	44047				
	3	42312,15	42336				

Die sehr hohe Lage des $1D_2$ -Terms in der Gruppe ($7/2, 3/2$), die niedrige Lage des $3F_3$ -Terms in der Gruppe ($5/2, 3/2$) und der verhältnismäßig große Abstand der Niveaus $3F_2$ und $3G_3$ in der Gruppe ($5/2, 1/2$) werden gut wiedergegeben.

Die weit vorgeschrittene $J-J$ -Gruppierung der fp -Terme ermöglicht eine ziemlich zuverlässige Abschätzung der noch unbekannten $2F$ -Auf-

¹⁾ G. H. Shortley u. B. Fried, Phys. Rev. **54**, 739, 1938.

spaltung im Spektrum des Th IV, indem man die Lagen der Schwerpunkte S der vier Gruppen betrachtet. Es ist nämlich

$$S(7/2, 3/2) - S(5/2, 3/2) = 4938$$

und

$$S(7/2, 1/2) - S(5/2, 1/2) = 4955.$$

Die 2F -Aufspaltung des Th IV, $\Delta({}^2F_{\text{Th IV}})$, wird also nicht weit von 4300 cm^{-1} entfernt sein; jedenfalls ist es sinnvoll, von einer 2F -Aufspaltung in der fp -Konfiguration des Th III zu reden. Sie wird definiert durch

$$\Delta({}^2F_{fp, \text{Th III}}) = S\{(7/2, 3/2) + (7/2, 1/2)\} - S\{(5/2, 3/2) + (5/2, 1/2)\} (= 4944).$$

Ebenso ist

$$\Delta({}^2P_{fp, \text{Th III}}) = S\{(7/2, 3/2) + (5/2, 3/2)\} - S\{(7/2, 1/2) + (5/2, 1/2)\} (= 9252).$$

Tabelle 7. Vergleich der Dublettaufspaltungen in den La-, Ce- und Th-Spektren.

	La II	Ce III	Th III		La III	Ce IV	Th IV
$\Delta({}^2P_{fp}) =$	2266	3424	9252	$\Delta({}^2P) =$	3096	4707	12818
$\Delta({}^2F_{fp}) =$	1549	2427	4344	$\Delta({}^2F) =$	—	2253	—
$\Delta({}^2F_{fa}) =$	1451	2270	—	$\Delta({}^2P)$			
				$\Delta({}^2P_{fp}) =$	1,366	1,372	1,386
				$\Delta({}^2F_{fa}) =$	0,936	0,937	—
				$\Delta({}^2F_{fp}) =$			

Wenn man nun eine ähnliche Betrachtung auch für die fp - und die fs -Konfigurationen des La II und des Ce III durchführt und die berechneten Werte mit den bekannten Dublettaufspaltungen in den höherionisierten Spektren vergleicht, bekommt man die Zahlen der Tabelle 7. Aus der sechsten Zeile geht hervor, daß die Dublettaufspaltung $\Delta({}^2P)$ bei den drei Elementen im selben Verhältnis verkleinert wird, wenn ein f -Elektron an das p -Elektron gebunden wird. Ebenso ist das Verhältnis $\Delta({}^2F_{fa}) : \Delta({}^2F_{fp})$ für La II und Ce III das gleiche. Die Annahme liegt nun nahe, daß auch, wenn ein p -Elektron an das f -Elektron gebunden wird, die Dublettaufspaltung sich bei den drei Spektren um den gleichen Faktor ändert. Unter dieser Annahme berechnen wir für die unbekannten Dublettaufspaltungen des La III und des Th IV $\Delta({}^2F_{\text{La III}}) = 1440 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta({}^2F_{\text{Th IV}}) = 4080 \text{ cm}^{-1}$.

Amsterdam, Zeeman-Laboratorium der Universität, Juni 1941.

Die Elektronenkomponente der Ultrastrahlung und die Instabilität des Mesotrons.

Von G. Cocconi und V. Tongiorgi, Mailand.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1941.)

Es wurden zwei Meßreihen, eine in Mailand (120 m ü. d. M.) und eine auf dem Passo Sella (2200 m ü. d. M.) durchgeführt mit dem Ziele, die Änderung des Verhältnisses zwischen den Elektron- und Mesotronkomponenten der Ultrastrahlung in Abhängigkeit vom Zenithwinkel zu bestimmen. Aus den Messungen geht hervor, daß die Zerfallskomponente und die restliche Primärkomponente in den untersten Luftschichten ungefähr gleiche Intensität besitzen. Dieses Ergebnis verlangt eine Änderung der bisher üblichen Auffassung über den Zerfall des Mesotrons. Deshalb haben wir eine Messung zur Bestimmung der Lebensdauer des Mesotrons durchgeführt mit dem Ergebnis, daß die Lebensdauer 3 bis $4 \cdot 10^{-6}$ sec beträgt.

1. *Einleitung.* Es wird heute allgemein angenommen¹⁾, daß in der kosmischen Ultrastrahlung in Meereshöhe zwei Teilchenarten vorhanden sind: die Mesotrone M , welche instabile Teilchen sind, die vermutlich in den obersten Atmosphärenschichten entstehen, und die Elektronen E , die dreifachen Ursprungs sein können: a) restliche Elektronen R der primären Elektronenkomponente, die durch den Kaskadenprozeß Bhabha-Heitler in Meereshöhe gelangen, b) Elektronen Z , die durch den Zerfall von Mesotrone in Elektronen und Neutrinos entstehen und c) Elektronen W , die von der Wechselwirkung zwischen Mesotrone und Materie herrühren.

Die mit den Zählrohren Geiger-Müller ohne und mit 10 cm dicken Pb-Panzern vorgenommenen Messungen ermöglichen die Bestimmung des Verhältnisses $\frac{E}{M} = \frac{R + Z + W}{M}$. Das Ergebnis ist ungefähr 0,20. Es handelt sich nun darum, die Verhältnisse R/M , W/M , Z/M festzustellen.

Die Intensität der Zerfallskomponente Z hängt wesentlich von der Lebensdauer des Mesotrons und von der Dichte der durchdrungenen Materie ab. Nimmt man die Lebensdauer τ von ungefähr $2 \cdot 10^{-6}$ sec an, so ergibt sich, daß die Komponente Z unter Materie von erheblicher Dichte (Wasser) sich auf einige Prozent der Mesotronenstrahlung reduziert ($Z/M \simeq 0,02$).

Die Intensität der Komponente W kann durch Versuche in Tiefen von einigen Metern Wasseräquivalent direkt gemessen werden, da dort die

¹⁾ H. Euler u. W. Heisenberg, *Erg. exakt. Naturwiss.* 17, 1, 1938.

Komponente R schon ausgeschaltet ist, während die Komponente Z die erwähnte Schwächung erfahren hat. Die von verschiedenen Forschern¹⁾ angestellten genauen Messungen der geschilderten Art haben mit ziemlicher Übereinstimmung für $Z/M \simeq 0,05$ ergeben.

Bei der Komponente R ist die Sache weit schwieriger: Theoretische Erwägungen²⁾ legen nahe, daß das Ausmaß der bis in Meereshöhe vordringenden Primär-Elektronenstrahlung vollkommen vernachlässigt werden kann. Versuche über den Breiteneffekt³⁾ der Elektronen- und Mesotronenstrahlung deuten auf direkte Proportionalität zwischen den Wirkungen der beiden Strahlungen und scheinen zu bestätigen, daß die Elektronenstrahlung in Meereshöhe lediglich aus Sekundärstrahlen der Mesotronen besteht und daher keine Primärreste enthält; jedoch sind diese Messungen noch zu ungenau, als daß sichere Schlüsse gezogen werden könnten.

Bernardini, Cacciapuoti, Ferretti, Piccioni und Wick⁴⁾ haben erstmalig versucht, restliche Primärelektronen in den untersten Atmosphärenschichten nachzuweisen, indem sie die Komponenten Z und R zu trennen suchten. Sie haben in Rom (50 m ü. d. M.) und in Cervinia (2050 m ü. d. M.) das Verhältnis E/M unter einer Zementschicht gemessen, deren Dicke der Luftschicht zwischen den beiden Orten entsprach. Hierbei sind die von der Strahlung durchsetzten Materieschichten hinsichtlich der Wechselwirkung und der Absorption der Restelektronen einander äquivalent; da indessen in Cervinia die Schicht teils aus Luft und teils aus fester Materie besteht, fällt dort die Zerfallskomponente praktisch weg. Durch Vergleich beider Messungen kamen die genannten Verfasser zu dem Schluß, daß in Meereshöhe die Zerfallskomponente fast vernachlässigbar ist und daß daher die restliche Primärkomponente den vorwiegenden Teil der vorhandenen Elektronenstrahlung darstellt. Diese Messungen wurden mit Dreifach-Koinzidenzen und ohne Korrektur für Seitenschauer durchgeführt, daher haben zumindest die aus den Messungen im Gebirge (Cervinia) gezogenen Schlüsse quantitativ keine endgültige Bedeutung. Aus privaten Mitteilungen

¹⁾ P. Auger u. A. Rosenberg, C. R. **201**, 1116, 1935; G. Bernardini, B. N. Cacciapuoti u. B. Ferretti, Ric. Scient. **10**, 731, 1939; T. Grivet Meyer, C. R. **206**, 833, 1938; W. C. Wilson, Phys. Rev. **55**, 6, 1939; M. Santangelo u. E. Scrocco, Ric. Scient. **11**, 601, 1940. — ²⁾ W. Heitler, Proc. Roy. Soc. London (A) **161**, 260, 1937. — ³⁾ P. Auger u. R. Leprince Ringuet, Journ. phys. Rad. **5**, 193, 1934; P. Auger, Q. Grégoire, R. Maze u. B. Goldschmidt, C. R. **209**, 794, 1939; W. H. Pickering, Phys. Rev. **49**, 935, 1936; T. H. Johnson u. D. N. Read, ebenda **51**, 557, 1937; H. V. Neher u. W. H. Pickering, ebenda **53**, 111, 1938; G. Occhialini, Ric. Scient. **11**, 231, 1940. — ⁴⁾ G. Bernardini, B. N. Cacciapuoti, B. Ferretti, O. Piccioni u. G. Wick, Atti Accad. Italia **11**, 471, 1940.

ist uns bekannt, daß die gleichen Verfasser auf Grund weiterer Erörterungen¹⁾ zu dem Schluß gelangten, daß die beiden Komponenten Z und R in Meereshöhe ungefähr gleiche Intensität haben. Dieselben Verfasser haben unter gleichen Verhältnissen auch Messungen an Schauern (Rossi-Kurven) angestellt und dabei das Vorhandensein von Primärelektronen festgestellt.

2. *Messungen in Mailand* (120 m ü. d. M.; 45,5° N). Zur Ermittlung der Intensität der restlichen Primärstrahlung wurde in Mailand (120 m ü. d. M.) das Verhältnis E/M für Strahlungen aus verschiedenen Zenithwinkeln gemessen²⁾. Es war vorauszusehen, daß mit Zunahme des Zenithwinkels Θ die Komponenten W und Z praktisch konstant bleiben und daß die etwaige Restkomponente R bei Neigungen, die eine zusätzliche Absorption von einigen Metern Wasseräquivalent geben, gänzlich wegfällt.

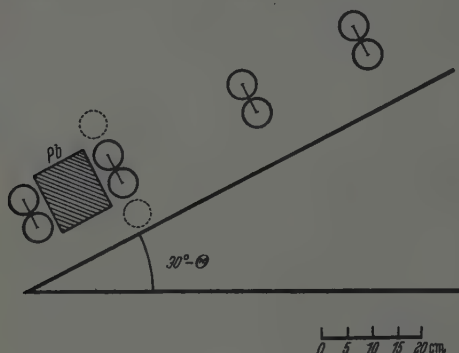


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Erreicht die Restkomponente die Meereshöhe nicht, so muß das Verhältnis E/M bei Variationen des Winkels Θ nahezu konstant bleiben; erreicht sie hingegen in erheblicher Menge die Meereshöhe, so muß E/M bis zu einem bestimmten Winkel Θ eine Abnahme zeigen.

Die Messungen wurden mit Geiger-Müller-Teleskopen bei verschiedenen Zenithwinkeln vorgenommen. Zur Verwendung gelangten seitlich mit Glasscheiben und Picein verschlossene Messingzählrohre $4,5 \times 30$ cm² mit 1 mm starken Wänden; sie waren mit Argon und Alkohol bei 45 bzw. 15 mm Hg Druck gefüllt und hatten Zählbereiche von etwa 1350 bis 1600 Volt. Zur Aussiebung der Koinzidenzen diente ein Vierfach-Koinzidenzverstärker nach Rossi mit Auflösungsvermögen von etwa 10^{-6} min. Die erforderliche Zählrohrspannung von 1400 Volt lieferte ein Evans-Gleichrichter-Stabilisator.

¹⁾ Phys. Rev. **58**, 1017, 1940. — ²⁾ Ric. Scient. **12**, 144, 1941.

Die Zählrohre waren im Teleskop in vier Paaren angeordnet, wie in Fig. 1 dargestellt ist; der Achsenabstand zwischen den Randpaaren betrug 74 cm, der Raumwinkel $14^\circ \times 44^\circ$. Die Zählrohre waren in einem Masonit-Thermostatkasten untergebracht, in dem durch Glühbirnen eine Temperatur von 15 bis 20° aufrecht erhalten wurde. Die 21 bis 112 g/cm^2 starken Panzer aus 0,5 cm Fe und 1,5 bzw. 9,5 cm Pb fanden zwischen den letzten beiden Zählrohrpaaren Aufstellung (Fig. 1). Die Messungen wurden in Zeitabständen von je 200 bis 300 Minuten abwechselnd ohne Panzer, mit 21 und mit 112 g/cm^2 -Panzer wiederholt.

Besonderes Augenmerk richtete sich auf die Bestimmung der Seitenschauer. Zu ihrer Bestimmung wurden die beiden Zählrohre des zweiten Paares seitlich symmetrisch herausgerückt (siehe Strichlinie in Fig. 1).

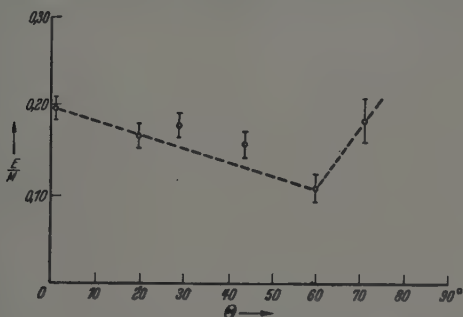


Fig. 2. E/M in Abhängigkeit vom Neigungswinkel (Messungen in Maßland).

Die so ermittelte Korrektur ist erheblich und ändert das Verhältnis E/M um ungefähr 20%. Sie wäre offensichtlich bei Dreifach-Koinzidenzmessungen noch bedeutender. Die Wirkung der Seitenschauer beeinträchtigt also die Verlässlichkeit der Zweifachkoinzidenzmessungen ganz wesentlich. Endlich ist zu bemerken, daß die Korrektur für die Schauer bei Messungen in beträchtlicher Höhe über dem Meeresspiegel, wo bekanntlich die Schauererzeugung häufiger ist, weit erheblicher ausfällt. Diese Feststellungen erklären zumindest teilweise die erheblichen Abweichungen in den Ergebnissen ähnlicher Forschungen.

Während der ganzen Dauer der Versuche wurden abwechselnd zwei Tage auf die Messung der Koinzidenzen und ein Tag auf die Messung der Schauer verwandt.

Es standen dabei drei Zählrohrteleskope und drei Meßgeräte zur Verfügung. Gemessen wurde bei den Winkeln von 0, 20, 30, 45, 60 und 70° .

Die Messung bei 0° erfolgte in einer Hütte im Garten des Instituts, die übrigen im Institutsgebäude selbst. Die Zählrohrwände, die Thermostatenwände, die Fensterscheiben bzw. das Holz der Hütte stellten insgesamt eine Absorptionsschicht von 10 g/cm^2 dar.

Bei allen Messungen wurde $E/M = \text{Pb}_0/\text{Pb}_{10} - 1$ gesetzt, wobei Pb_0 die wirklichen (schauer-korrigierten) und ohne Panzer gemessenen Koinzidenzzahlen und Pb_{10} die wirklichen (korrigierten) und mit 112 g/cm^2 Panzer gemessenen Koinzidenzzahlen darstellen. Dieses Vorgehen ist berechtigt, weil die Absorptionskurven der durchdringenden Strahlung M in

Tabelle 1. Zahl der Vierfachkoinzidenzen in Abhängigkeit vom Zenithwinkel und von der Dicke der Bleischicht. Messungen in 120 m Höhe.

	Zenithwinkel		$0,5^\circ$	20°	29°	44°	60°	71°
1	Pb = 0 cm	$\frac{\text{Koinz.}}{\text{min}}$	6,17	5,39	4,82	2,66	1,290	0,502
		$\frac{\text{Schauer}}{\text{min}}$	0,378	0,364	0,339	0,19	0,126	0,07
		$\frac{\text{wirkl. Koinz.}}{\text{min}}$	5,792	5,026	4,48	2,47	1,164	0,432
2	Pb = 2 cm (21 g/cm ²)	$\frac{\text{Koinz.}}{\text{min}}$	5,65	4,89	4,43	2,41	1,20	0,443
		$\frac{\text{Schauer}}{\text{min}}$	0,217	0,221	0,199	0,11	0,09	0,056
		$\frac{\text{wirkl. Koinz.}}{\text{min}}$	5,433	4,669	4,23	2,30	1,11	0,387
3	Pb = 10 cm (112 g/cm ²)	$\frac{\text{Koinz.}}{\text{min}}$	4,95	4,49	3,97	2,24	1,113	0,408
		$\frac{\text{Schauer}}{\text{min}}$	0,096	0,113	0,111	0,075	0,058	0,038
		$\frac{\text{wirkl. Koinz.}}{\text{min}}$	4,854	4,377	3,86	2,165	1,055	0,370
4	$\frac{\text{Pb}_0}{\text{Pb}_{10}} - 1 = \frac{E}{M}$		$0,195 \pm 0,010$	$0,15 \pm 0,011$	$0,16 \pm 0,011$	$0,143 \pm 0,012$	$0,105 \pm 0,013$	$0,165 \pm 0,020$
5	$\frac{\text{Pb}_2}{\text{Pb}_{10}} - 1 = \frac{E'}{M}$		0,112	0,07	0,095	0,06	0,05	0,05
6	$\frac{\text{Pb}_0}{\text{Pb}_{10}} / \frac{\text{Pb}_2}{\text{Pb}_{10}}$		1,07	1,07	1,06	1,075	1,05	1,11

den ersten 10 cm Pb eben verlaufen¹⁾. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 und in der Kurve Fig. 2 dargestellt.

3. *Messungen auf dem Passo Sella* (2200 m ü. d. M.; 46,5°N). Wie aus der Kurve ersichtlich ist, nimmt E/M mit zunehmendem Winkel bis etwa $\Theta = 60^\circ$ wesentlich ab. Dies läßt, wie gesagt, auf eine allmähliche Absorption der restlichen Primärelektronen schließen. Das Wiederansteigen der Kurve bei großen Neigungswinkeln deutet — wie sich später zeigen wird — auf Streuprozesse hin. Zur Erhärtung dieser Ergebnisse wurden die gleichen Versuche in beträchtlicher Höhe wiederholt. Tatsächlich müßten, wie Herr Prof. Giovanni Gentile bemerkte, in bedeutenden Höhen die gleichen Änderungen auftreten, wenn die Abnahme von E/M mit der Neigung wirklich von der Absorption der restlichen R -Komponente herrührt.

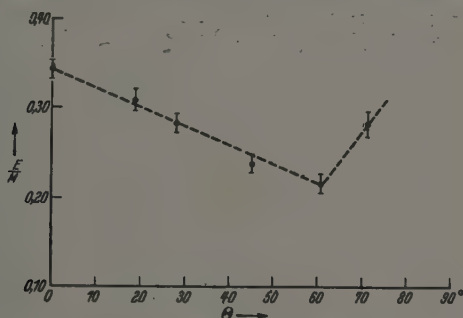


Fig. 3. E/M in Abhängigkeit vom Neigungswinkel (Messungen auf dem Passo Sella).

Die Messungen in bedeutenden Höhen konnten dank einer Zuwendung durch den Nationalen Ausschuß für Geophysik und Meteorologie des Consiglio Nazionale Ricerche auf dem Passo Sella (Bolzano) (2200 m ü. d. M.; mittlerer Barometerdruck 775 g/cm²) durchgeführt werden. Die Versuche erstreckten sich insgesamt auf ungefähr 70 Tage (Ende Juli—Anfang Oktober 1940). Sie wurden auf einer großen Veranda und in einer an die Veranda angeschlossenen Holzkabine in der Schutzhütte des Centro Alpino Italiano ausgeführt. Auf der Veranda fanden zwei Zählrohrteleskope für Messungen bei mehr als 45° Aufstellung; ein drittes Zählrohrteleskop für Messungen bei geringen Neigungen wurde in der Kabine, deren Wände etwa 1 cm stark waren, untergebracht.

Die verfügbare Wechselspannung betrug 250 Volt bei 50 Perioden. Obwohl Spannung und Frequenz beträchtliche Schwankungen zeigten, gelang es eine

¹⁾ J. Clay u. A. van Gemert, Proc. Roy. Soc. Amsterdam **42**, 672, 1939; G. Cocconi, Ric. Scient. **11**, 58, 1940.

konstante Gleichspannung herzustellen, deren Schwankungen $\pm 1\%$ nicht überstiegen.

Die Zählrohre arbeiteten durchaus zufriedenstellend; keines der bei Beginn der Versuche eingesetzten 24 Zählrohre mußte im Laufe der Versuche ersetzt werden. Die Messungen wurden ununterbrochen Tag und Nacht fortgesetzt. Die Kontrolle der Meßgeräte und die Auswechslung der Absorberschichten erfolgten in gleicher Weise wie bei den vorerwähnten Mailänder Versuchen. Die erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle 2 und in der Kurve Fig. 3 wiedergegeben.

Tabelle 2. Zahl der Vierfachkoinzidenzen in Abhängigkeit vom Zenithwinkel und von der Dicke der Bleischicht. Messungen in 2200 m Höhe.

Zenithwinkel			0,5°	19°	28°	45°	60,5°	71°
1	Pb = 0 cm	$\frac{\text{Koinz.}}{\text{min}}$	11,00	9,20	7,78	4,48	2,09	1,107
		$\frac{\text{Schauer}}{\text{min}}$	1,14	0,925	0,749	0,59	0,34	0,286
		$\frac{\text{wirkl. Koinz.}}{\text{min}}$	9,86	8,275	7,031	3,89	1,75	0,821
2	Pb = 2 cm (21 g/cm ²)	$\frac{\text{Koinz.}}{\text{min}}$	9,37	7,98	6,88	3,92	1,83	0,961
		$\frac{\text{Schauer}}{\text{min}}$	0,674	0,594	0,525	0,43	0,28	0,255
		$\frac{\text{wirkl. Koinz.}}{\text{min}}$	8,696	7,386	6,355	3,49	1,55	0,706
3	Pb = 10 cm (112 g/cm ²)	$\frac{\text{Koinz.}}{\text{min}}$	7,68	6,63	5,80	3,42	1,67	0,87
		$\frac{\text{Schauer}}{\text{min}}$	0,346	0,326	0,292	0,28	0,23	0,23
		$\frac{\text{wirkl. Koinz.}}{\text{min}}$	7,334	6,304	5,508	3,14	1,44	0,64
4	$\frac{\text{Pb}_0}{\text{Pb}_{10}} - 1 = \frac{E}{M}$		0,345 $\pm 0,010$	0,31 $\pm 0,011$	0,285 $\pm 0,009$	0,24 $\pm 0,012$	0,217 $\pm 0,012$	0,285 $\pm 0,014$
5	$\frac{\text{Pb}_2}{\text{Pb}_{10}} - 1 = \frac{E'}{M}$		0,19	0,17	0,15	0,11	0,08	0,10
6	$\frac{\text{Pb}_0}{\text{Pb}_{10}} / \frac{\text{Pb}_2}{\text{Pb}_{10}}$		1,13	1,12	1,12	1,12	1,13	1,17

4. *Diskussion.* Aus den bei 120 wie bei 2200 m ü. d. M. angestellten Messungen geht hervor, daß das Verhältnis E/M mit Zunahme des Zenithwinkels bis zu $\Theta = 60^\circ$ abnimmt, um bei noch größeren Winkeln wieder anzusteigen. Die Abnahme von E/M mit Zunahme des Zenithwinkels geht auch aus einigen Messungen von Clay¹⁾ hervor.

a) *Streuung.* Vor Eintritt in die Diskussion muß noch ermittelt werden, inwieweit die Ergebnisse durch Streueffekte verfälscht sind. Es ist bekannt, daß sowohl infolge von Bremsstrahlungs- und Paarbildungsprozessen, als auch infolge von Compton-Effekten, wie schließlich infolge von elastischer Streuung die Richtung der sekundären Elektronen von der Richtung der sie erzeugenden Strahlung abweicht. Euler und Wergeland²⁾ haben für ausgedehnte Schauer berechnet, daß der Effekt der elastischen Streuung 20- bzw. 200mal stärker ist als der der Kaskaden-Multiplikation bzw. des Compton-Effekts. Eine quantitative Bewertung der Streuung der kleinen Schauer ist uns nicht bekannt. Jedenfalls ist anzunehmen, daß die Streuung auf die Messungen in der Weise einwirkt, daß die Werte von E/M für die größten Zenithwinkel eine Erhöhung erfahren.

Es ist bei praktischen Versuchen schwierig, den Streueffekt zu isolieren; immerhin läßt sich abschätzen, bei welchen Winkeln die Ergebnisse durch die Streuung merklich beeinflusst werden. Die Streuung wird nämlich um so größer, je geringer die Energie der Sekundärstrahlung ist, so daß bei Filterung der Elektronenstrahlung E mit Panzern von fortschreitender Stärke auch das Verhältnis E/M für große Winkel immer weniger zunehmen sollte.

Auf Grund dieser Erwägungen wurden die Koinzidenzen auch mit einem Pb-Panzer von 21 g/cm² gemessen. In den Zeilen 5 der Tabellen 1 und 2 sind die zugehörigen E'/M -Werte eingetragen; sie laufen zumindest in den ersten 60° proportional mit den E/M -Werten, wie sich aus der Konstanz der in den Zeilen 6 angeführten Verhältnisse ergibt. Lediglich für $\Theta > 60^\circ$ steigen die Verhältnismerte erheblich an. Man muß also annehmen, daß die Streuung ohne wesentlichen Einfluß ist, zumindest bis zu Neigungen von 60° .

Es ist überdies zu bedenken, daß die Zählrohrteleskope nur solche Teilchen registrieren konnten, zu zumindest 10 g/cm² (Zählrohrwände usw.) durchdrungen haben. Auf diese Weise waren die energieärmsten Sekundärstrahlungen, denen ein weit höherer Streueffekt zuzuschreiben ist, aus-

¹⁾ J. Clay, K. H. J. Jonker u. J. T. Wiersma, *Physica* 6, 174, 1939.

— ²⁾ H. Euler u. H. Wergeland, *Astrophys. Norvegica* 3, 165, 1940.

geschaltet. Piccioni¹⁾ hat vor kurzem die Absorption in den ersten Zentimeter Pb in Vertikalrichtung und unter 48° gemessen, und fand für beide Richtungen annähernd dasselbe Verhältnis E/M . Die Form der Absorptionskurven zeigte indessen deutlich, daß bei dem schrägen Einfall ein erheblicher Bruchteil der Strahlung aus weichen, vermutlich von der Streuung herührenden Elektronen bestand. Nach Abzug des Beitrags dieser Elektronen kam der Verfasser zu dem Schluß, daß in der Tat E/M mit zunehmender Neigung abnimmt. Da sich bei unseren Messungen die gleiche Abnahme von E/M ergab, wie bei Piccioni, wenn er die Streuelekttronen in Abzug brachte, kann als bestätigt gelten, daß zumindest bis 50 bis 60° unsere Ergebnisse durch die Streuung nicht wesentlich beeinflußt werden. Aus diesen Gründen werden in der nachstehenden Erörterung lediglich die bis $\Theta = 60^\circ$ erzielten Werte berücksichtigt.

b) *Änderung der Komponente Z in Abhängigkeit vom Zenithwinkel.* Zur Bestimmung der Komponente R ist die Kenntnis der Abhängigkeit der Zerfallskomponente Z vom Zenithwinkel erforderlich. Für das Mesotron wurde der übliche Zerfallprozeß in ein Elektron und ein Neutrino angenommen. Bei Berücksichtigung der Relativitätskorrektur ist die Lebensdauer T des Mesotrons im Koordinatensystem des unbewegten Beobachters

$$T = \frac{\tau}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Die Zerfallswahrscheinlichkeit des Mesotrons je Zentimeter Strecke ist:

$$P = \frac{1}{\beta c T} = \frac{\sqrt{1 - \beta^2}}{\beta c \tau},$$

wobei βc seine Geschwindigkeit darstellt. Die Gesamtenergie des Mesotrons ist:

$$W = \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

und die den Zerfallssekundärstrahlen je Zentimeter Strecke gelieferte Energie ergibt sich zu:

$$\bar{w} = P W = \frac{m c}{\beta \tau}.$$

Wie aus den Absorptionskurven²⁾ hervorgeht, sind in den untersten Atmosphärenschichten die Mesotrone von weniger als $2 \cdot 10^8$ e-Volt nahezu vernachlässigbar. Bei den höheren Energien weicht β von 1 um

¹⁾ O. Piccioni, Ric. Scient. 11, 298, 1940. — ²⁾ J. Clay u. A. van Gemert, Proc. Roy. Soc. Amsterdam 42, 672, 1939; G. Cocconi, Ric. Scient. 11, 58, 1940.

weniger als 0,04 ab, so daß die vorhergehende Formel ohne weiteres durch die Formel

$$\overline{w} = \frac{mc}{\tau} \quad (1)$$

ersetzt werden kann.

Es ergibt sich folglich der Schluß, daß die von den Mesotronen der Energie W an die Sekundärstrahlen je Zentimeter Strecke abgegebene mittlere Energie eine von der Energie und der Masse der durchsetzten Materie unabhängige Konstante ist. Die mittlere Energie ist demgemäß auch von der Energieverteilung, d. h. also vom Spektrum, mit dem die Mesotronen in Meereshöhe gelangen, unabhängig.

Wenn N die Anzahl der in Meereshöhe gelangenden Mesotronen ist, so ist bei Berücksichtigung des Umstandes, daß nach der Yukawa-Theorie die Energie zu gleichen Teilen auf Elektronen und Neutrinos entfällt, die an die Sekundärelektronen abgegebene Energie

$$\overline{W} = \frac{mc}{\tau} \frac{N}{2}. \quad (2)$$

Diese Formeln liefern indessen keine Aufklärung über die Aufteilung der Energie auf die durch Zerfall entstehenden Elektronen. Wie immer diese Aufteilung erfolgen mag, jedenfalls ist die von den Mesotronen abgegebene Energie durch die Multiplikationsprozesse der Elektronen bald aufgebraucht. Bei Bestimmung des Verhältnisses E/M im Zählrohrteleskop werden diejenigen Zerfallselektronen mitgemessen, die in der untersten s g/cm², d. i. in einer x cm starken Luftschicht entstehen. Ihre Energie ist $\overline{W}x$.

Die Luftschicht x ist um so dünner, je größer der Zenithwinkel ist. Sie entspricht der Entfernung zwischen dem Ort der Zählrohre, wo der Luftdruck H_0 ist, und dem Punkt in der Richtung Θ , bei dem der Druck auf $H_0 - s \cos \Theta$ zurückgegangen ist. Unter Annahme einer isothermischen Atmosphäre ergibt der Luftdruck H den Wert:

$$H = H_0 \cdot e^{-\frac{\delta_0 x \cos \Theta}{H_0}},$$

wobei δ_0 das spezifische Gewicht der Luft bei dem Druck H_0 bedeutet. Im vorliegenden Falle ist

$$H_0 - s \cos \Theta = H_0 \cdot e^{-\frac{\delta_0 x \cos \Theta}{H_0}},$$

so daß:

$$x = -\frac{H_0}{\delta_0 \cos \Theta} \cdot \log \left(1 - \frac{s \cos \Theta}{H_0} \right).$$

Diese Formel beweist, daß die durch Änderung des Zenithwinkels bedingte Änderung von x praktisch vernachlässigbar ist¹⁾.

c) *Änderung der Intensität der Elektronenstrahlung in Abhängigkeit von der Höhe.* Die Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse mit den aus der Zerfallstheorie abgeleiteten Daten über die mit zunehmender Höhe steigende Intensität der Elektronenstrahlung bringt einen ersten Beweis für das Vorhandensein eines Primärrestes in den untersten Atmosphärenschichten. Nach Gleichung (2) ergibt sich tatsächlich für die durch Zerfall in einem Gramm/cm² einer Materie von spezifischem Gewicht δ entstehende Elektronenenergie: \bar{W}/δ ; für die Luft, wo δ das spezifische Gewicht beim Druck H_0 bedeutet, beträgt die Energie in einer dem Druck H entsprechenden Höhe

$$\frac{\bar{W}}{\delta} = \frac{mc}{\delta_0 \tau} \cdot \frac{H_0}{H} \cdot \frac{N}{2}.$$

Nehmen wir an, daß die Zahl der Sekundärelektronen der Energie proportional ist, so folgt, daß die Zerfallskomponente mit der Höhe im umgekehrten Verhältnis zum Luftdruck zunehmen muß. Unter den vorliegenden Bedingungen müßte das Verhältnis zwischen den Werten Z/M in Mailand und Passo Sella $1000/775 = 1,29$ sein. Weitere Überlegungen, die sich auf Berechnungen von Heisenberg²⁾ und Ferretti³⁾ stützten, haben Cacciapuoti⁴⁾ zu der Feststellung geführt, daß Z/M mit zunehmender Höhe proportional mit $(H_0/H)^{3/2}$ steigt. Bei den gegebenen Versuchsbedingungen müßte also das Verhältnis Z/M gleich 1,46 sein. Unsere Messungen ergeben dagegen für dieses Verhältnis unter Berücksichtigung der Wechselwirkungskomponente den Wert $\frac{0,345 - 0,05}{0,195 - 0,05} = \sim 2$.

Zu bemerken ist, daß der Unterschied zwischen den Versuchsergebnissen und den theoretischen Daten noch größer ist, wenn der Einfluß der Seitenschauer vernachlässigt wird. Wir glauben indessen nicht, daß eine genauere Bewertung der Seitenschauer als die unsere die Ergebnisse mit den theoretischen Daten in Übereinstimmung bringen könnte.

d) *Natur der Elektronenstrahlung.* Auf Grund der vorhergehenden Erwägungen wird angenommen, daß der Streueffekt jedenfalls bis zu 60°

¹⁾ Wir danken an dieser Stelle den Herren Prof. Bernardini und Prof. Wick, die gelegentlich darauf verwiesen, daß entgegen unserer ursprünglichen Auffassung die von dem in Rede stehenden Effekt herrührende Änderung der Zerfallskomponente mit Änderung des Zenithwinkels kaum mehr als einige Prozente der Gesamtintensität ausmacht und daher die im Verhältnis E/M festgestellte Abnahme nicht erklären kann. — ²⁾ H. Euler u. W. Heisenberg, *Erg. exakt. Naturwiss.* **17**, 1, 1938. — ³⁾ B. Ferretti, *Nuovo Cimento* **6**, 421, 1938. — ⁴⁾ B. N. Cacciapuoti, *Ric. Scient.* **10**, 1082, 1939.

die Messungen nicht wesentlich beeinflußt und daß die Zerfallskomponente sich mit dem Winkel nicht ändert; unter dieser Voraussetzung besprechen wir nunmehr die angestellten Versuche, wobei wir zunächst auf die in Mailand durchgeführten Messungen eingehen (Tabelle 1, Fig. 2). Da sich die Komponenten W und Z mit dem Zenithwinkel nicht ändern, so kann die Abnahme von E/M nur durch die Absorption der restlichen Primärkomponente R erklärt werden. Da sich ferner aus Messungen unter dem Meeresspiegel ergeben hat, daß die unter 5 m Wasseräquivalent vorhandene Elektronenkomponente nur aus der Komponente W besteht, die 5% der Mesotronenkomponente ausmacht, ergibt sich, daß in Meereshöhe für $\Theta = \arccos^{10/15} = 49^\circ$ auch die restliche Elektronenkomponente völlig absorbiert sein muß. Unsere Messungen ergeben bei $\Theta = 49^\circ$ für E/M den Wert 0,13. Daher ist bei dieser Richtung auf das Vorhandensein einer Zerfallskomponente zu schließen, für die $Z/M = 0,13 - 0,05 = 0,08$. In Vertikalrichtung in Meereshöhe hat man: $R/M = 0,195 - 0,13 = 0,065$.

Es folgt nunmehr die Überprüfung der Messungen auf dem Passo Sella (Tabelle 2, Fig. 3). Dort herrscht ein Luftdruck von 775 g/cm². Bei Neigung

$$\Theta = \arccos 7,75/15 = 59^\circ$$

ergibt sich: $E/M = 0,22$, daher $Z/M = 0,17$. Da bei $\Theta = 0^\circ$ E/M gleich 0,345 ist, ist $R/M = 0,345 - 0,22 = 0,125$.

Man gelangt also zu dem Ergebnis, daß in den untersten Luftschichten die Elektronenkomponente einen Rest der Primärkomponente enthält, deren Intensität ungefähr derjenigen der Zerfallskomponente gleich ist.

Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Folgerungen, die aus dem Vergleich zwischen den im Gebirge und den in Meereshöhe gemessenen Kurven gezogen wurden. Wenn tatsächlich die Zerfallskomponente vernachlässigbar wäre, müßte an beiden Orten das Verhältnis E/M für solche Neigungen gleich sein, bei denen die Absorption in der Luft dieselbe ist. Hingegen ist für $\Theta = 39^\circ$ auf dem Passo Sella und für den entsprechenden Wert $\Theta = 0^\circ$ in Mailand das beobachtete Verhältnis 0,26 bzw. 0,195. Ähnlich ist für $\Theta = 60^\circ$ auf dem Passo Sella und für den entsprechenden Wert in Mailand $\Theta = 50^\circ$ das beobachtete Verhältnis 0,217 bzw. 0,13. Der Unterschied zwischen diesen beiden Wertpaaren entspricht ungefähr der Zunahme der Komponente Z zwischen den beiden Stationen.

Zum Abschluß fassen wir unsere Meinung über die Natur der Elektronenstrahlung in den untersten Luftschichten zusammen:

Es steht nunmehr fest, daß in Meereshöhe E/M ungefähr gleich 0,20 ist. Die Gesamt-Elektronenstrahlung E setzt sich aus den Komponenten W , Z , R zusammen. Aus den Messungen ergibt sich: $W/M = 0,05$. Des weiteren

geht aus den Messungen unterhalb äquivalenter Schichten sehr verschiedener Dichte, ferner aus der Tatsache, daß die Elektronenintensität mit der Höhe stärker zunimmt als nach dem Zerfall zu erwarten ist, schließlich aus den Messungen bei verschiedenen Zenithwinkeln hervor, daß die Komponenten Z und R in den untersten Luftschichten ungefähr gleiche Intensität besitzen, und zwar: $Z/M \approx R/M \approx 0,07$. Diese Schlüsse sind von jedweder Hypothese über Wechselwirkungsprozesse zwischen Mesotrone-, Elektronenstrahlung und Materie, wie auch von der Art der Mesotrone-Zerfallprozesse unabhängig.

Unsere Messungen bestätigen die von Bernardini, Cacciapuoti, Piccioni, Wick erzielten Ergebnisse; wir glauben daher, daß entgegen allgemeiner Annahme die Primär-Elektronenstrahlung bis in Meereshöhe vordringen kann.

5. *Messung der Lebensdauer des Mesotrons.* Die vorstehenden Ergebnisse verlangen eine Änderung der bisher üblichen Auffassung über den Zerfall des Mesotrons. Es ist bekannt, daß bei einem Zerfall des Mesotrons in ein Elektron und ein Neutrino mit $2 \cdot 10^{-6}$ sec Lebensdauer sich die in der Luft entstehende Elektronenkomponente zumindest 20% der Mesotroneinstrahlung ausmachen muß^{1) 2)}. Dies ist mit unserem Meßergebnis, nach dem in den unteren Luftschichten ein Rest von 7% vorhanden ist, nicht vereinbar. Es muß daher in Übereinstimmung mit anderen Autoren angenommen werden, daß das in ein Elektron und ein Neutrino zerfallende Mesotron eine Lebensdauer von mindestens $4 \cdot 10^{-6}$ sec besitzt. Tatsächlich haben kürzliche von Pomerantz³⁾ und von Ageno, Bernardini, Cacciapuoti, Ferretti, Wick⁴⁾ angestellte Messungen übereinstimmend für τ Werte zwischen 3 und 4 Mikrosekunden ergeben. Um ihr Resultat zu erhärten, haben wir mit einem Teleskop, das aus vier auf Koinzidenz eingestellten Zählrohren bestand, zwei Meßreihen ähnlicher Art durchgeführt, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

1. *Meßreihe:*

- a) $\Theta = 20^\circ$ -Panzer 592 g/cm² (20° P 2)
- b) $\Theta = 42^\circ$ -Panzer 140 g/cm² (42° P 1)

2. *Meßreihe:*

- a) $\Theta = 20^\circ$ -Panzer 1194 g/cm² (20° P 2)
- b) $\Theta = 42^\circ$ -Panzer 742 g/cm² (42° P 1)

¹⁾ H. Euler u. W. Heisenberg, *Erg. exakt. Naturwiss.* 17, 1, 1938. —

²⁾ B. Ferretti, *Nuovo Cimento* 6, 421, 1938. — ³⁾ M. A. Pomerantz, *Phys. Rev.* 57, 3, 1940. — ⁴⁾ M. Ageno, G. Bernardini, B. N. Cacciapuoti, B. Ferretti u. G. Wick, *Ric. Scient.* 10, 1073, 1939.

Die Bleimasse von 452 g/cm^2 , die den Unterschied zwischen den Panzern bei $20^\circ P 2$ und $42^\circ P 1$ ausmacht, entspricht $452/1,6 = 282 \text{ g/cm}^2$ Luft, wobei 1,6 das Verhältnis zwischen dem Absorptionsvermögen der Luft und dem des Bleies darstellt. Da der Luftdruck in Mailand 1000 g/cm^2 beträgt, ist der Unterschied in der Luftmenge über den Zählrohren bei der zweiten und der ersten Messung $1000/\cos 42^\circ - 1000/\cos 20^\circ = 282 \text{ g/cm}^2$. Es besteht also der Unterschied zwischen den Messungen in den beiden Richtungen darin, daß das absorbierende Material das eine Mal verdichtet und das andere Mal verdünnt ist.

Die Messungen erfolgten in einem Raum des Instituts vor einem großen Fenster, und zwar mit den schon vorher benutzten Apparaturen. Dabei mußte besonders darauf geachtet werden, daß das Teleskop unter dem beträchtlichen Gewicht des Bleies keine Durchbiegung erfuhr. Die Messung der Seitenschauer erfolgte wieder durch Ausrückung eines Zählrohrpaares (Fig. 4). Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

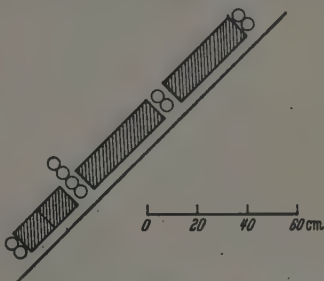


Fig. 4. Anordnung von Messung der Lebensdauer des Mesotrons.

Tabelle 3. Zahl der Vierfachkoinzidenzen der zwei Meßreihen für die Bestimmung der Lebensdauer des Mesotrons.

Messungen		Koinz./Min.	Schauer/Min.	Koinz.-Schauer/Min
Meßreihe 1	$20^\circ P 2$	$\frac{19\ 040}{18\ 218} = 1,045$	$\frac{423}{10\ 265} = 0,041$	$1,004 \pm 0,010$
		$\frac{18\ 942}{21\ 932} = 0,874$	$\frac{428}{10\ 196} = 0,042$	$0,832 \pm 0,008$
	$42^\circ P 1$			
Meßreihe 2	$20^\circ P 2$	$\frac{13\ 847}{17\ 545} = 0,789$	$\frac{164}{7374} = 0,022$	$0,767 \pm 0,008$
		$\frac{12\ 504}{18\ 422} = 0,678$	$\frac{203}{5925} = 0,034$	$0,644 \pm 0,07$
	$42^\circ P 1$			

Für jede der beiden Meßreihen wurde die Lebensdauer τ nach der Pomerantzschens „Integralmethode“ bestimmt. Es erfolgte Gegenüberstellung der für die beiden Messungen $20^\circ P 2$ und $42^\circ P 1$ ermittelten Frequenzen. Der zwischen ihnen bestehende Unterschied ist bekanntlich

dem Zerfall des Mesotrons in der Luft zuzuschreiben, der sich zu der normalen Absorption hinzuaddiert und die Intensität bei starker Neigung verringert. Eine eingehende theoretische Diskussion findet man in den bereits zitierten Artikeln ^{1) 2)}. In den Fig. 5 und 6 sind die Verhältnisse $420^\circ P_1 / 200^\circ P_2$

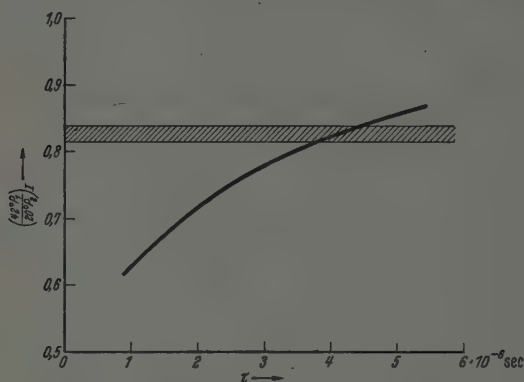


Fig. 5. Zur Bestimmung der Lebensdauer des Mesotrons (Meßreihe 1).

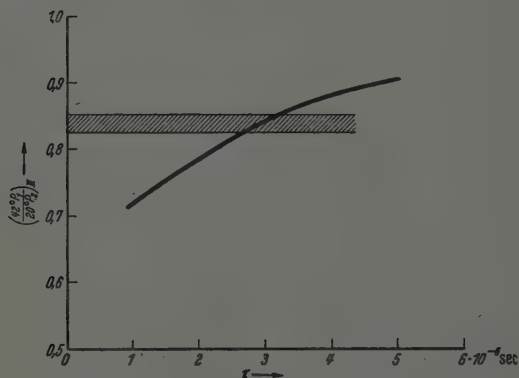


Fig. 6. Zur Bestimmung der Lebensdauer des Mesotrons (Meßreihe 2).

für verschiedene Werte der Lebensdauer wiedergegeben. Der experimentell gefundene Wert ist durch die schraffierte Zone dargestellt, deren Breite den statistischen Fehler ausdrückt.

¹⁾ M. A. Pomerantz, Phys. Rev. **57**, 3, 1940. — ²⁾ M. Ageno, G. Bernardini, B. N. Cacciapuoti, B. Ferretti u. G. Wick, Ric. Scient. **10**, 1073, 1939.

Aus der ersten Meßreihe (Fig. 5) ergibt sich $\tau = 4 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$ sec, aus der zweiten (Fig. 6) $\tau = 2,9 \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ sec. Zu bemerken ist, daß bei Berücksichtigung der von Fermi¹⁾ angegebenen Korrektur für das Verhältnis zwischen dem Absorptionsvermögen der Luft und des Bleies, dem aus der zweiten Meßreihe hervorgehenden Wert τ noch rund $0,1 \cdot 10^{-6}$ hinzugefügt werden muß.

Auch aus unseren Messungen ergibt sich ein Wert τ zwischen 3 und 4 Mikrosekunden, also ein weit höherer Wert als üblicherweise angenommen wird. Es erscheint geeignet, das in Meereshöhe festgestellte Ausmaß der Komponente Z zu rechtfertigen, ohne daß neue Hypothesen über das Wesen des Zerfallprozesses aufgestellt werden müssen.

Die Verfasser danken schließlich dem Leiter des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Giovanni Polvani, für das ihrer Arbeit entgegengebrachte wohlwollende Interesse und für die finanzielle Ermöglichung ihrer Forschungsbestrebungen. Ebenso gebührt unser wärmster Dank dem Nationalen Ausschuß für Geophysik und Meteorologie beim Consiglio Nazionale delle Ricerche, dessen großzügiger Beitrag die Versuche auf dem Passo Sella durchführbar machte.

Mailand, Physikalisches Institut der Kgl. Universität, April 1941.

¹⁾ E. Fermi, Phys. Rev. 57, 485, 1940.

(Mitteilung aus der Forschungsabteilung der Robert Bosch G. m. b. H.,
Stuttgart.)

Der langwellige selektive Photoeffekt an Überschußhalbleitern.

Von Georg Maurer in Stuttgart.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1941.)

1. Es wurde eine neue Auffassung des langwelligen, selektiven Photoeffektes an Überschußhalbleitern dargestellt und eine Emissionsformel abgeleitet. Danach entsteht dieser durch das Zusammenwirken eines inneren und eines äußeren Photoeffektes. — 2. Die Selektivität ist auf den selektiven inneren Photoeffekt zurückzuführen. — 3. Die dargestellte Auffassung erklärt die beobachteten Erscheinungen der Photoemission verfärbter Alkalihalogenide. — 4. Eine Prüfung an den bekannten Caesiumoxydschichten mit adsorbierten Caesiumatomen ergab qualitative Übereinstimmung bezüglich der Stromspannungskurven, der Abhängigkeit von der Lichtintensität und Lichtwellenlänge und bezüglich der Schichtdicke. — 5. Auch der Einfluß eines Magnetfeldes wird qualitativ richtig wiedergegeben. — 6. Es wird dargelegt, daß die emittierten Elektronen nicht den an der Oberfläche adsorbierten Atomen entstammen, sondern dem Leitungsband oder damit zusammenhängenden, normalerweise unbesetzten Stözzuständen der Oberfläche.

A. Halbleiter nach Art der verfärbten Alkalihalogenide.

1. Bildmäßige Vorstellungen.

Diese Stoffe besitzen zwischen dem obersten vollbesetzten Energieband zulässiger Energieniveaus und dem tiefsten leeren Band, dem sogenannten Leitungsband, diskrete besetzte Energiezustände, die zur „Verfärbung“ führen, und die energetisch wenig unterhalb des Leitungsbandes liegen. Durch Einstrahlung geeigneten Lichtes können die Elektronen dieser diskreten Energiezustände ins Leitungsband gehoben werden, wobei der Impulsaustausch nicht mit dem ganzen Gitter, sondern mit den Ausgangsatomen erfolgt, so daß für den Übergang ins Leitungsband keine hemmenden Auswahlregeln im Wege stehen, was gleichermaßen für eine Wiederanlagerung gilt, bei der Elektronen sprunghaft aus dem Leitungsband in solche freigewordenen diskreten Zustände zurückfallen. Der Übergang ins Leitungsband, d. h. der innere Photoeffekt, ist grundsätzlich

ein selektiver mit einer kurzwelligen und einer langwelligen Grenze. Nach wellenmechanischen Betrachtungen von Fröhlich ¹⁾ ist die Zahl der Energiezustände in der Mitte des Leitungsbandes am größten, den Rändern des Bandes zu aber geht sie gegen Null. Die Selektivität des inneren Photoeffektes ist experimentell gesichert.

Bei Anlegen eines elektrischen Feldes folgen die Elektronen des Leitungsbandes den elektrischen Kräften. Sie legen bis zu ihrer Wiederanlagerung endliche Strecken zurück, deren mittlere Länge (mittlerer „Schubweg“) nach Hecht ²⁾ proportional zu der herrschenden Feldstärke ist. Werden dabei die Elektronen der Oberfläche zu bewegt, so setzt aus einer metallischen Unterlage bei genügend dünnen Schichten eine Elektronennachlieferung ein. Nach neuerer Auffassung ³⁾ wird diese dadurch ermöglicht, daß bei der Berührung eines Metalles mit einem Halbleiter die oberen besetzten Energieniveaus der Fermi-Verteilung der Elektronen im Metall etwa in halbe Höhe zwischen die diskreten Energiezustände und die Unterkante des Leitungsbandes des Halbleiters zu liegen kommen, so daß ohne besondere Energiezufuhr Leitungselektronen des Metalles solche freigewordenen diskreten Terme im Halbleiter besetzen können.

Wird nun bei gleichzeitiger Lichteinstrahlung ein elektrisches Feld an den Halbleiter gelegt, so weist dieser gewisse metallische Eigenschaften auf. So werden sich z. B. Elektronen des Leitungsbandes bei Vorhandensein eines Absaugefeldes zur Oberfläche bewegen, wo sich, falls keine Emission vorhanden ist, wie in Metallen eine Influenzladung ausbilden wird, die ein äußeres elektrisches Feld nach innen abschirmt. Diese Elektronen werden im Leitungsband zufolge thermischer Energieabgabe bevorzugt an die untere Kante dieses Energiebandes herabsinken. Ohne besondere Hilfsannahmen machen zu müssen, ist ersichtlich, daß bei genügend kleiner Austrittsarbeit aus dem Leitungsband an eine Stelle außerhalb des Halbleiters das eingestrahlte Licht zu einem äußeren Photoeffekt an solchen Elektronen wie bei Metallen Anlaß gibt. Die verhältnismäßig geringe Konzentration dieser Elektronen ermöglicht es auch, daß eine hohe Quantenausbeute, bezogen auf absorbiertes Licht, erzielt werden kann, da Verluste durch Stöße mit Leitungselektronen selten sind.

Auf Grund dieses Bildes kann man versuchen, die Erscheinungen rechnerisch zu erfassen.

¹⁾ H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle (Berlin 1936), S. 138. —

²⁾ K. Hecht, ZS. f. Phys. 77, 235, 1932. — ³⁾ Vgl. R. H. Fowler, Statistical mechanics, 2nd ed. (Cambridge 1936), § 11. 62.

2. Rechnerische Betrachtung.

a) Die benutzten Symbole:

$J(x)$ = Zahl der überschüssigen positiven Metallionen („angeregte aktive Zentren“)/cm³.

Z = Zahl der aktiven Zentren der Schicht („Farbzentren“)/cm³.

$n(x)$ = Zahl der „freien“ Elektronen/cm³ im Leitungsband.

N = Zahl der Oberflächenelektronen/cm² („Influenzelektronen“).

L = Lichtintensität in Energieeinheiten (cal/cm²).

\mathcal{E}_a = elektrische Feldstärke dicht vor der Oberfläche (Volt/cm).

\mathcal{E}_i = elektrische Feldstärke in der Schicht (Volt/cm).

B = Beweglichkeit der „freien“ Elektronen (cm²/sec · Volt).

D = Dicke der Schicht (cm).

x = Abstand des Bezugspunktes von der Metallunterlage (cm).

i = Stromdichte der „freien“ Elektronen (Amp./cm²).

e = Ladung des Elektrons = $-1,59 \cdot 10^{-19}$ Coulomb.

$w_i(\lambda)$ = Ionisierungswahrscheinlichkeit eines aktiven Zentrums (= Bildungswahrscheinlichkeit eines „freien“ Elektrons) für $Z = 1$ pro Sekunde und für $L = 1$.

w_a = Wiederanlagerungs- (Rekombinations-) Wahrscheinlichkeit eines „freien“ Elektrons pro Sekunde für $J = 1$.

$w_e(\lambda)$ = Emissionswahrscheinlichkeit eines „freien“ Elektrons pro Sekunde für $L = 1$ und $N = 1$.

$v = B\mathcal{E}_i$ = mittlere Elektronengeschwindigkeit in positiver x -Richtung.

ε = Dielektrizitätskonstante der Schicht. (bezogen auf 1 für das Vakuum).

$k = 4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11} \cdot e$.

b) Ansätze und Rechnung: In einem differentiellen Raumelement $1 \cdot 1 \cdot dx$ entstehen pro Sekunde

$$Z \cdot w_i \cdot L \cdot dx$$

freie Elektronen, und es verschwinden durch Wiederanlagerung

$$n(x) \cdot J(x) \cdot w_a \cdot dx.$$

Der Überschuß $(Zw_iL - nJw_a) dx$ ist gleich der Anzahl der überschüssig aus diesem Raumelement abwandernden Elektronen, d. h.

$$(Zw_iL - nJw_a) dx = vn|_{x+dx} - vn|_x = v \cdot \frac{dn}{dx} dx.$$

Bei praktisch unbehinderter Nachlieferung von Elektronen aus der Unterlage und insbesondere bei schwachen Strömen werden keine nennenswerten

Raumladungen in der Schicht auftreten, so daß $n(x) = J(x)$ gesetzt und das elektrische Feld \mathcal{E}_i in der Schicht als von x unabhängig betrachtet werden kann.

Wenn nun N die Zahl der durch elektrische Induktion in der Nähe der Oberfläche gebundenen Elektronen des Leitungsbandes darstellt, so ist die innere Feldstärke \mathcal{E}_i gegeben durch

$$\mathcal{E}_a - \varepsilon \mathcal{E}_i = 9 \cdot 10^{11} \cdot 4 \pi N e,$$

also

$$\mathcal{E}_i = \frac{1}{\varepsilon} (\mathcal{E}_a - 9 \cdot 10^{11} \cdot 4 \pi N e) = \frac{1}{\varepsilon} (\mathcal{E}_a - kN),$$

so daß die mittlere Geschwindigkeit der den inneren Photostrom bedingenden Leitungselektronen in x -Richtung

$$v = B \cdot \mathcal{E}_i = B \frac{1}{\varepsilon} (\mathcal{E}_a - kN)$$

beträgt.

Als Differentialgleichung für die Konzentration n der „freien“ Elektronen ergibt sich somit

$$(Z w_i L - n^2 w_a) = B \frac{1}{\varepsilon} (\mathcal{E}_a - kN) \cdot \frac{dn}{dx}. \quad (1)$$



Fig. 1.

Nach Integration zwischen $x = 0$ und $x = D$, wobei als Grenzbedingung bei $x = 0$ $n = 0$ zu setzen ist, und entsprechender Umformung erhält man als Dichte der Leitungselektronen an der Stelle D

$$\left. \begin{aligned} n_D &= \sqrt{\frac{Z w_i L}{w_a} \frac{e^{\frac{2}{B(\mathcal{E}_a - kN)} D} \sqrt{Z w_i L w_a} - 1}{e^{\frac{2}{B(\mathcal{E}_a - kN)} D} \sqrt{Z w_i L w_a} + 1}} \\ &= \sqrt{\frac{Z w_i L}{w_a} \operatorname{tanh} \operatorname{hyp.} \frac{\varepsilon D}{B(\mathcal{E}_a - kN)} \sqrt{Z w_i L w_a}} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Der vom Innern der Schicht in die Oberfläche eintretende Strom ergibt sich zu

$$i = e \cdot n_D \cdot v = e B (\mathcal{E}_a - kN) \frac{1}{\varepsilon} n_D,$$

also

$$\left. \begin{aligned} i &= e B (\mathcal{E}_a - kN) \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{Z w_i L}{w_a} \frac{e^{\frac{2}{B(\mathcal{E}_a - kN)} D} \sqrt{Z w_i L w_a} - 1}{e^{\frac{2}{B(\mathcal{E}_a - kN)} D} \sqrt{Z w_i L w_a} + 1}} \\ &= e B (\mathcal{E}_a - kN) \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{Z w_i L}{w_a} \operatorname{tanh} \operatorname{hyp.} \frac{\varepsilon D}{B(\mathcal{E}_a - kN)} \sqrt{Z w_i L w_a}} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Ihm muß der äußere Photostrom gleich sein, der seinerseits auch durch

$$i = e \cdot N w_e L \quad (4)$$

ausgedrückt werden kann. Bei normalen Photostromdichten, die in der Regel unter 10^{-8} Amp./cm² betragen, und nicht zu kleiner Feldstärke ist die Zahl der Oberflächenelektronen N groß gegenüber der Zahl der Leitungselektronen, die unterwegs zur Oberfläche sind, so daß die letzteren bei der Berechnung des äußeren Photoeffektes nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Außerdem ist die photoelektrische Ausbeute an ihnen gering, da an einem Volumeneffekt im Leitungsband nur die langsamen Elektronen in der Nähe der Unterkante des Bandes teilnehmen¹⁾.

3. Diskussion der Formel für den Photostrom und Vergleich mit Beobachtungsergebnissen.

Aus Gleichung (2) und (3) ergibt sich, wie man durch Reihenentwicklung des tang. hyp. erkennt, für große \mathfrak{E}_a , d. h. für den Fall der Sättigung

$$i = \frac{e B}{\varepsilon} (\mathfrak{E}_a - kN) \frac{\varepsilon D Z w_i L}{R (\mathfrak{E}_a - kN)} = e Z w_i D L, \quad (5)$$

eine Formel, die man ohne weiteres auch direkt hätte anschreiben können. Durch Kombination mit Gleichung (4) erhält man einen Ausdruck für N

$$N = Z \frac{w_i}{w_e} D, \quad (6)$$

aus dem man ersieht, daß bei Sättigung die Zahl der Oberflächenelektronen abhängig ist vom Quotienten aus innerer und äußerer Ablösewahrscheinlichkeit, dagegen unabhängig von der Lichtintensität.

Der emittierte Photostrom

$$i = e Z w_i D L$$

ist proportional der Lichtintensität und unabhängig von w_e . In ihm zeigt sich zufolge linearer Abhängigkeit von w_i direkt die Selektivität des inneren Photoeffektes.

Ändert man die Farbe des Meßlichtes, so ändert sich die Zahl der Oberflächenelektronen N entsprechend w_i/w_e . Diese Änderung bis zur Einstellung des neuen Gleichgewichtes erfolgt bei genügend kleinen Photostromen in meßbarer Zeit. Bei plötzlichem Farbwechsel wird daher der Photostrom zunächst mit einem höheren oder tieferen Wert einsetzen und sich dann asymptotisch seinem Gleichgewichtswert nähern, und zwar je nachdem, ob w_i/w_e für die erste oder für die zweite Lichtfrequenz höher

¹⁾ Jg. Tamm u. S. Schubin, ZS. f. Phys. 68, 97, 1931.

ist. Dieses Verhalten des Photoeffektes hat Asmus ¹⁾ bei durch Kathodenstrahlen verfärbten Alkalihalogeniden gefunden (Fig. 2 und 3). In Fig. 3 ist der Fall einer Grünbelichtung zwischen zwei Blaubelichtungen bei KCl wiedergegeben, und es ist, genau wie es sein muß, $E_1 : A_2 = A_1 : E_2$, d. h.

$$\frac{e \cdot N_1 w_{e1} L_1}{e \cdot N_1 w_{e2} L_2} = \frac{e \cdot N_2 w_{e1} L_1}{e \cdot N_2 w_{e2} L_2}.$$

Die Farbzentren des KCl haben ihr Absorptionsmaximum bei 563 m μ . w_i ist daher für grünes Licht größer als für blaues und rotes. Da in diesem

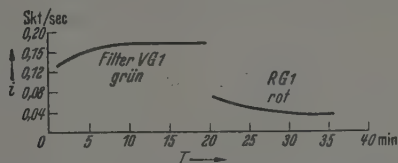


Fig. 2. Verhalten der Strom-Zeit-Kurve bei Änderung der Farbe des eingestrahltten Lichtes. Nach E. Asmus.

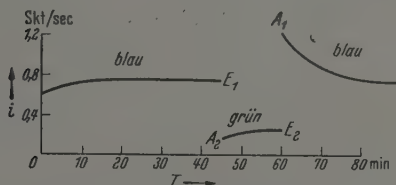


Fig. 3. Strom-Zeit-Kurve bei zweimaligem Farbwechsel. Nach E. Asmus.

Gebiet die spektrale Empfindlichkeit des äußeren Photoeffektes mit zunehmender Frequenz kontinuierlich ansteigen dürfte, also auch w_e , so muß w_i/w_e , also auch N , für blaues Licht kleiner sein als für grünes, während dies für rotes nur dann der Fall sein muß, wenn w_i mit zunehmender Wellenlänge schneller klein wird als w_e , was allerdings anzunehmen ist, da die Austrittsarbeit bei KCl klein ist. Das Steigen und Fallen der Kurven in Fig. 2 und 3 drückt genau dies aus.

Asmus hat auch an NaCl ein in allem analoges Verhalten festgestellt; nur liegt dort das selektive Absorptionsmaximum bei 465 m μ , was zu einer Verschiebung der Erscheinungen führen muß, die auch beobachtet wurde. Eine von Asmus für das scheinbar komplizierte Verhalten des Photostromes bei Lichtwechsel stets gültig gefundene Regel folgt zwangsläufig aus unserem Bilde.

¹⁾ Erik Asmus, Ann. Phys. 26, 723, 1936.

An Hand der Fig. 4 von Asmus kann man auch den zeitlichen Aufbau der Zentrenzahl N für den äußeren Photoeffekt verfolgen. Dies beweist, daß diese Zentren nicht von vornherein vorhanden sind, sondern erst gebildet werden müssen. Der Gleichgewichtszustand wird mit größerer Lichtintensität früher erreicht.

Auch die Forderung eines konstanten N bei Intensitätswechsel findet durch die Messungen von Asmus ihre Bestätigung. Man kann dies der Fig. 5 entnehmen, deren Kurvenstücke keinerlei Zu- oder Abnahme von N

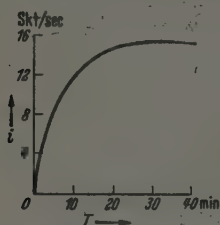


Fig. 4. Photostrom bei Einsetzen der Belichtung. Nach E. Asmus.

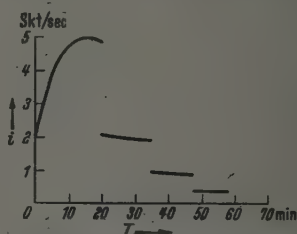


Fig. 5. Verhalten der Strom-Zeit-Kurve bei Intensitätswechsel. Meßlicht grün, gelb oder rot. Nach E. Asmus.

nach Intensitätswechsel zeigen, wie die Kurven der Fig. 2 und 3 bei Farbwechsel. Die stetige Abnahme ist wohl auf Sekundärererscheinungen in der Schicht zurückzuführen.

Eine Abschätzung der Zentrenzahl N des äußeren Photoeffektes zeigt, daß die Größenordnung durchaus richtig herauskommt. Asmus arbeitete mit Strömen von etwa 10^{-12} Amp., das sind $\frac{6,3 \cdot 10^6}{F}$ Elektronen pro Sekunde und cm^2 , wenn F die Größe der Oberfläche bedeutet. Nach Fig. 4 sind in etwa 70 Sekunden etwa $N/4$ Zentren gebildet, und dies sind etwa

$$\frac{6,3 \cdot 10^6 \cdot 70}{F} = \frac{4,4 \cdot 10^8}{F}$$

Elektronen. Der dabei aufgetretene geringe Abfluß ist vernachlässigt. N ist also etwa $\frac{1,8 \cdot 10^9}{F}$. F ist nicht genau bekannt, es liegt wohl in der Größenordnung 10^1 cm^2 . Dann errechnet sich als Komponente des Feldstärkesprunges an der Oberfläche, der durch die Influenzelektronen hervorgerufen wird,

$$\Delta \mathcal{E} = kN = \frac{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,8 \cdot 10^9}{10} = 9,2 \cdot 10^2 \text{ Volt/cm.}$$

Da Asmus mit einer äußeren Spannung von 320 Volt arbeitete, sieht man, daß die Größenordnung gewahrt ist.

Unsere Auffassung der langwelligen selektiven Photoemission als Kombination von äußerem und innerem Photoeffekt ist also in völliger Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Asmus an verfärbten Alkalihalogeniden.

B. Halbleiter mit oberflächlich adsorbierten elektropositiven Atomen.

Nachdem sich das Bild des doppelten Photoeffektes an Überschußhalbleitern als den Beobachtungen angepaßt erwiesen hat, fragt es sich, wieweit es auch auf solche mit oberflächlich adsorbierten Atomen angewendet werden kann bzw. muß. Es ist darüber zu entscheiden, ob die beobachtete langwellige Selektivität der Photoionisation der adsorbierten Atome zuzuschreiben ist¹⁾ oder einem inneren Photoeffekt, und ferner, ob im letzteren Falle die emittierten Elektronen den adsorbierten Atomen entstammen oder normalerweise unbesetzten Energiezuständen der Oberfläche (z. B. Influenzelektronen).

1. Der Versuch von Kuschnir²⁾.

Kuschnir untersuchte den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Photoemission von Caesiumoxyd-Caesium-Kathoden. Elektrisches und magnetisches Feld waren senkrecht zueinander, so daß die äußeren Photoelektronen zur Oberfläche zurückgezwungen wurden. Die Zellenspannung war 180 Volt, die Ströme ohne Magnetfeld hatten die Größenordnung 10^{-10} Amp., d. h. es flossen etwa $6 \cdot 10^8$ Elektronen pro Sekunde.

Nach Einschalten des Magnetfeldes war nur noch ein sehr geringer Photostrom zu beobachten, da die meisten emittierten Elektronen zur Oberfläche zurückkehrten. Nach Abschalten des Magnetfeldes floß zunächst ein hoher Strom, der sich asymptotisch einem tieferen Grenzwert näherte. Bei $\lambda = 10000 \text{ \AA}$ und einer vorherigen Magnetfeldeinwirkung von 300 Sekunden lag der stabile Endwert des Photostromes bei rund 60% des extrapolierten Anfangswertes. Die insgesamt mehr als normal abgeflossene Elektrizitätsmenge betrug 5 bis 7 CGS-Einheiten, d. h. etwa 10^{10} Elektronen.

Nach unseren Vorstellungen über den doppelten Photoeffekt an Überschußhalbleitern ist dieses Verhalten zu erwarten. Bei Anlegen eines Magnetfeldes, das die Photoelektronen zurückhält, muß sich die Influenzladung nahezu in voller Stärke ausbilden, d. h. so hoch, daß das innere Feld fast zu Null absinkt. Schaltet man das Magnetfeld ab, so beginnt der Photostrom

¹⁾ J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionerscheinungen (Leipzig 1937), S. 169. — ²⁾ J. M. Kuschnir, Phys. ZS. Sowj. Un. 9, 588, 1936.

bei einem zu dem neuen N gehörenden erhöhten Einsatzwert und nimmt ab auf den Gleichgewichtswert N_{gl} , der der Nachlieferung durch den inneren Photoeffekt entspricht.

Quantitativ sollte sich die maximale Influenzladung N_{max} aus der Kapazität C und der Zellenspannung V zu $Q = C \cdot V$ errechnen lassen. Nach der Photozellenskizze Kuschnirs errechnet sich $C = \frac{F}{4\pi d}$ zu etwa 0,17 cm, V beträgt 180 Volt, also sollte $Q = 0,1$ CGS sein. Kuschnir gibt als aufgespeicherte Elektronenmenge 6 CGS an. Das ist ein Mißverhältnis zwischen Rechnung und Beobachtung von rund 1:60. Eine

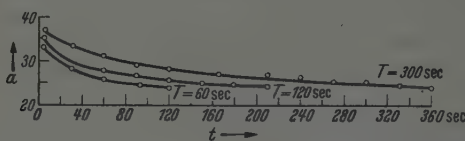


Fig. 6. (Nach Kuschnir). $\lambda = 5000 \text{ \AA}$. T = Einwirkungsdauer des Magnetfeldes. t = Beobachtungszeit nach Abschalten des Magnetfeldes.

Erklärung hierfür kann zunächst nicht angegeben werden. Doch soll im Hinblick auf eine weiter unten folgende Diskussion erwähnt werden, daß eine Oberflächenbeladung von 6 CGS-Einheiten bei dieser Photozelle zu einer entgegengesetzt gerichteten Feldstärke in der Schicht vom über Dreißigfachen der durch das äußere Feld hervorgerufenen Anlaß geben würde.

Da der Normalstrom in der Sekunde nur rund den zwanzigsten Teil der überschüssig speicherbaren Elektronenmenge lieferte, da außerdem mit zunehmender Oberflächenladung die Nachlieferung asymptotisch gegen Null gehen muß, sollte es bei Einschalten des Magnetfeldes längere Zeit dauern, bis die maximale Influenzladung gebildet ist. Auch das ist in den Kurven Kuschnirs enthalten; die Einsatzwerte des Photostromes liegen höher, wenn das Magnetfeld 300 Sekunden einwirkte, als wenn dies nur 60 Sekunden der Fall war (Fig. 6).

Daß sich nach Abschalten von Belichtung und Magnetfeld der „angeregte Zustand“ längere Zeit erhielt, ist ohne weiteres verständlich. Eine beobachtete langsame Abnahme ist schon wegen der thermischen Emissionsströme dieser Photozellen zu erwarten.

Kuschnir gibt ferner an, daß nach kurzzeitiger starker Zusatzbelichtung mit weißem Licht kein Zusatzstrom mehr zu beobachten sei. Auch dies folgt sofort aus unserem Bilde, da durch starkes Licht die überschüssig influenzierte Elektronenmenge in kürzester Zeit emittiert wird.

Es deckt sich auch mit unseren Erwartungen, daß die überschüssig aufgespeicherte Elektronenmenge bei $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ größer ist als bei $\lambda = 10000 \text{ \AA}$. Nach Gleichung (6) ist die Zahl der Oberflächenelektronen im Gleichgewicht

$$N_{gl} = Z \frac{w_i}{w_e} D.$$

Da w_i bei diesen Schichten für $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ ungefähr ebenso groß ist wie für $\lambda = 10000 \text{ \AA}$, wie den bekannten spektralen Empfindlichkeitskurven entnommen werden kann, während w_e bei 5000 \AA wesentlich höher sein wird als bei 10000 \AA , ist

$$N_{gl_{5000}} < N_{gl_{10000}}.$$

Folglich ist die pro cm^2 aufspeicherbare Elektronenmenge, nämlich $N_{\text{max}} - N_{gl}$ für 5000 \AA höher als für 10000 \AA .

2. Die Abhängigkeit des Photostromes von Feldstärke, Lichtintensität und Lichtwellenlänge.

Für einige Grenzfälle läßt sich die allgemeine Stromgleichung (3)

$$\left. \begin{aligned} i &= e B (\mathfrak{E}_a - kN) \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{Z w_i L}{w_a}} \frac{e^{\frac{2}{B} \frac{\varepsilon D}{(\mathfrak{E}_a - kN)} \sqrt{Z w_i w_a L}} - 1}{e^{\frac{2}{B} \frac{\varepsilon D}{(\mathfrak{E}_a - kN)} \sqrt{Z w_i w_a L}} + 1}, \\ &= e B (\mathfrak{E}_a - kN) \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{Z w_i L}{w_a}} \tanh \text{hyp.} \frac{\varepsilon D}{B (\mathfrak{E}_a - kN) \sqrt{Z w_i w_a L}} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

vereinfachen. Für große \mathfrak{E}_a wird nach früherem

$$i = e Z w_i D L. \quad (5)$$

Für kleine \mathfrak{E}_a ist der \tanh hyp. praktisch gleich 1, also

$$i = e B (\mathfrak{E}_a - kN) \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{Z w_i L}{w_a}}. \quad (7)$$

Mittels (4) $i = e N w_e L$ und (7) kann i eliminiert werden. Für kleine \mathfrak{E}_a erhält man:

$$N = \frac{B (\mathfrak{E}_a - kN) \sqrt{\frac{Z w_i L}{w_a}}}{\varepsilon w_e L};$$

durch Umformung ergibt sich:

$$\frac{\mathfrak{E}_a}{kN} = \frac{\varepsilon w_e \sqrt{L}}{B k \sqrt{\frac{Z w_i}{w_a}}} + 1. \quad (8)$$

Für große L folgt hieraus näherungsweise unter Vernachlässigung des Additivgliedes 1:

$$N = \frac{\mathfrak{E}_a \cdot B \sqrt{\frac{Z w_i}{w_a}}}{\varepsilon w_e \sqrt{L}}$$

und also mit $i = eNw_e L$

$$i = \frac{e \mathfrak{E}_a \sqrt{L} B \sqrt{\frac{Z w_i}{w_a}}}{\varepsilon} \quad (9)$$

Für kleine L erhält man aus (8)

$$N = \frac{\mathfrak{U}_a}{k},$$

also mit $i = eNw_e L$

$$i = \frac{e \mathfrak{E}_a w_e L}{k} \quad (10)$$

a) Abhängigkeit des Photostromes i von der Lichtintensität L bei großen und kleinen Feldstärken \mathfrak{E}_a . Nach Gleichung (5) besteht bei großen \mathfrak{E}_a Proportionalität zwischen i und L . Dies deckt sich mit der Erfahrung.

Nach Gleichung (9) ist i bei kleinem \mathfrak{E}_a und genügend großem L proportional \sqrt{L} .

Eine Messung bei einer Stromdichte von 10^{-7} Amp./cm² mit ultrarotem Licht von $\lambda > 8300 \text{ \AA}$ und einer Lichtquelle, deren Maximum bei etwa 11500 \AA lag, ist in Fig. 7 wiedergegeben. Bei einem Verhältnis zweier Lichtintensitäten $L_2 : L_1 = 9 : 1$ ist dort $i_2 : i_1$ in Abhängigkeit von der Zellen-

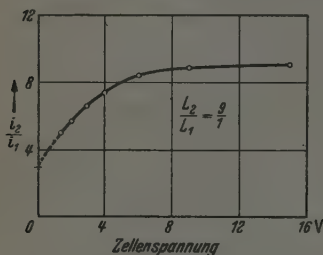


Fig. 7. Verhältnis der Photoströme $i_2 : i_1$ einer Caesiumoxydzelle bei veränderlicher Zellenspannung und konstantem Verhältnis der Lichtintensitäten $L_2 : L_1 = 9 : 1$ unter Verwendung ultraroten Lichtes.

spannung V aufgetragen. Während bei großen V $i_2 : i_1 = 9$ ist, verringert sich $i_2 : i_1$ mit abnehmendem V ; Extrapolation für $V = 0$ ergibt

$$i_2 : i_1 = \sqrt{L_2} : \sqrt{L_1} = 3 : 1.$$

b) Abhängigkeit des Photostromes i von der Wellenlänge λ des Lichtes bei kleinen Feldstärken \mathfrak{E}_a . Wählt man die Lichtintensitäten bei verschiedenem λ so, daß die Sättigungsströme gleich groß sind, so ist

$$(w_i L_1)_{\lambda_1} = (w_i L_2)_{\lambda_2}.$$

Für große L muß dann nach Gleichung (9) die Stromspannungskurve bei kleinen \mathfrak{E}_a unabhängig von λ sein, und da für große \mathfrak{E}_a sowieso Stromgleichheit gewählt wurde, ist zu erwarten, daß bei großer Lichtintensität die Stromspannungskurven völlig unabhängig von λ sind. Die in Fig. 8 dargestellte Messung wurde mit einer maximalen Stromdichte von

$3,5 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm² durchgeführt. Die Ringe \odot gehören zu einer Messung mit dem Zeisschen Spektralfilter S 75, die Kreuze \times zu einer solchen mit S 55. Der spektrale Schwerpunkt der zwei Lichtsorten lag bei 7500 Å bzw. 5500 Å. Die Messung entsprach der Erwartung.

Verwendet man kleine Lichtintensität, so gilt für kleine \mathcal{E}_a Gleichung (10). Wenn wieder $(w_i L_1)_{\lambda_1} = (w_i L_2)_{\lambda_2}$ gewählt wird, so ist $i_2 : i_1 = (w_e L_2)_{\lambda_2} : (w_e L_1)_{\lambda_1} = \left(\frac{w_e}{w_i}\right)_{\lambda_2} : \left(\frac{w_e}{w_i}\right)_{\lambda_1}$.

Damit sollten sich Unterschiede in den Stromspannungskurven zeigen. w_i ist für $\lambda = 5500$ Å wesentlich kleiner als für $\lambda = 7500$ Å, während die Werte für w_e vermutlich gegenläufig und weniger verschieden sind. Die Stromspannungskurve sollte also für $\lambda = 5500$ Å steiler sein als für $\lambda = 7500$ Å. Fig. 9 zeigt dies. Die maximale Stromdichte betrug $4,8 \cdot 10^{-8}$ Amp./cm².

Macht man denselben Versuch bei noch wesentlich kleinerer Lichtintensität, so gleichen sich die Kurven wieder an. Auch dies ist zu erwarten, sobald man die thermischen Vorgänge in der Schicht in Betracht zieht. Bekanntlich ist bei solchen Schichten die Stromdichte der thermischen Emission bei Zimmertemperatur von der Größenordnung 10^{-12} Amp./cm². Während für die Anregungsprozesse im inneren Photoeffekt das Franck-Condon-Prinzip gilt, ist dies für die thermische Anregung nicht der Fall, so daß die thermische Ablösearbeit in der Schicht wesentlich kleiner ist als die photoelektrische der Rotgrenze (bei verfärbtem NaCl etwa 0,9 e-Volt gegen 1,9 e-Volt). Bei der Emission aus dem Leitungsband dagegen ist von den Metallen her bekannt, daß die thermische Austrittsarbeit gleich

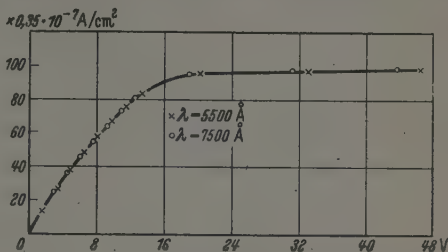


Fig. 8. Die Stromspannungskurven einer Caesiumoxydzone in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge bei maximaler Stromdichte von $3,5 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm².

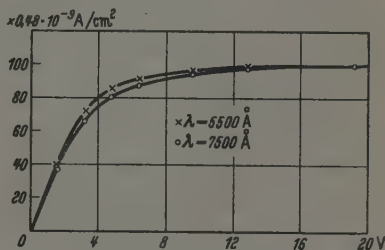


Fig. 9. Die Stromspannungskurven derselben Caesiumoxydzone in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge bei maximaler Stromdichte von $4,8 \cdot 10^{-8}$ Amp./cm².

der photoelektrischen ist; das Franck-Condon-Prinzip kommt dabei nicht zur Anwendung. Strahlt man Licht sehr kleiner Intensität ein, so daß die Dichte des Emissionsstromes größenordnungsmäßig 10^{-11} Amp./cm² beträgt, so ist zu erwarten, daß zwar die Emission der Elektronen vornehmlich photoelektrisch erfolgt, während die Nachlieferung ins Leitungsband vornehmlich thermisch geschieht¹⁾, also praktisch unabhängig wird von λ .

Wählt man dabei zwei verschiedene Lichtsorten in ihrer Intensität so, daß bei Sättigung $i_2 = i_1$ ist, so gilt

$$(w_e L_1)_{\lambda_1} = (w_e L_2)_{\lambda_2}.$$

Geht man damit in die für kleine L und kleine \mathfrak{E}_a immer noch gültige Gleichung (10) ein, so folgt auch für kleine \mathfrak{E}_a $i_2 = i_1$. Eine Messung bei Stromdichten von etwa 10^{-11} Amp./cm² bestätigt dies.

c) Die gesamte Stromspannungskurve bei großer Lichtintensität L . Aus Gleichung (8) ersieht man, daß für kleine \mathfrak{E}_a Proportionalität zwischen \mathfrak{E}_a und kN , d. h. also auch zwischen \mathfrak{E}_a und

$$\mathfrak{E}_i = \frac{\mathfrak{E}_a - kN}{e}$$

besteht. Mit zunehmendem \mathfrak{E}_a geht N nach früherem in den konstanten Wert $ZD \frac{w_i}{w_e}$ über, so daß Abweichungen von der Proportionalität zwischen \mathfrak{E}_a und $\mathfrak{E}_a - kN$ auftreten. Diese Abweichungen sind um so kleiner, je kleiner kN gegen \mathfrak{E}_a ist. Nach Gleichung (8) ist hierzu großes L und kleines w_i/w_e zu wählen, dann bleibt N auch bei großem \mathfrak{E}_a möglichst klein. Aus verschiedenen Beobachtungen und Erwägungen ist zu schließen, daß w_i/w_e in der Nähe der Rotgrenze klein wird (vermutlich ist die äußere Ablösearbeit wesentlich kleiner als die innere). Unter solchen Voraussetzungen ist zu erwarten, daß die Stromspannungsfunktion (3) auch bei Ersatz von $\mathfrak{E}_a - kN$ durch konst. $\cdot \mathfrak{E}_a$ gültig bleibt. Eine quantitative Prüfung ist nicht möglich; die Zahlenwerte einer Reihe von Konstanten sind unbekannt. Eine Umformung der Gleichung (3) in

$$\frac{i}{c_1 c_2 L} = \frac{\mathfrak{E}_a}{c_2 \sqrt{L}} \cdot \frac{c_2 \sqrt{L} \mathfrak{E}_a - 1}{c_2 \sqrt{L} \mathfrak{E}_a + 1} \quad (11)$$

$$\left(\text{also } i_m = u_m \frac{\frac{1}{e^{u_m}} - 1}{\frac{1}{e^{u_m}} + 1}, \text{ eine Gleichung mit nur zwei Variablen} \right),$$

¹⁾ Ein analoger Einfluß der thermischen Effekte ist auch bei dem Kuschnir-Versuch zu berücksichtigen, doch ändert dies qualitativ nichts an dem dort Besprochenen.

wobei eine Reihe von Konstanten in c_1 und c_2 zusammengezogen sind, zeigt aber, daß man bei diesem Kurvencharakter nur *eine* Stromspannungskurve für beliebiges c_1 und c_2 zu berechnen hat, in die sich jede unter den gemachten Voraussetzungen gemessene einfach durch affine Transformation in Richtung der Strom- und der Spannungsachse einpassen lassen muß.

Tatsächlich ist dies auch in weitgehendem Maße der Fall, wie Fig. 10 zeigt. Eine kleine Parallelverschiebung der gemessenen Spannungswerte

wegen des Kontaktpotentials ist bereits vorgenommen. Die Messung wurde mit ultrarotem Licht $\lambda > 8300 \text{ \AA}$ und einer Lichtquelle, deren Maximum bei etwa $\lambda = 11500 \text{ \AA}$ lag, vorgenommen. Die maximale Stromdichte betrug etwa $2 \cdot 10^{-7} \text{ Amp./cm}^2$. [Diese

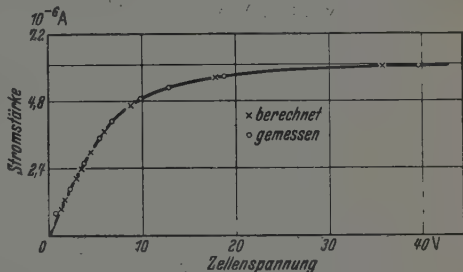


Fig. 10. Stromspannungskurve einer Caesiumoxydzelle für $\lambda > 8300 \text{ \AA}$. Integrale Empfindlichkeit $100 \mu \text{ Amp./Lumen (2600^\circ \text{K})}$.

Messung darf ohne weiteres mit inhomogenem Licht durchgeführt werden, da w_i und L nur in der Kombination $w_i \cdot L$ auftreten, so daß sich in Abhängigkeit von λ ein „effektives“ $w_i \cdot L = \int w_i(\lambda) \cdot L(\lambda) d\lambda$ bilden läßt, das von \mathfrak{E}_a unabhängig ist.]

Man sieht, daß die Sättigung dieser Schichten sehr viel später erfolgt als bei Metallen. Dies findet seine natürliche Erklärung im doppelten Photoeffekt, da Sättigung erst eintreten kann, wenn die mittleren Schubwege der im inneren Photoeffekt entstandenen Leitungselektronen bis zur Wiederanlagerung größer geworden sind als die Schichtdicke, so daß eine Wiederanlagerung vermieden wird, was sich auch damit deckt, daß die Sättigung bei dicken Photoschichten später eintritt als bei dünnen.

Außerdem ist ein Einfluß der Lichtintensität zu erwarten, da nach Formel (11) der in der rechten Seite erkennbare Sättigungsgrad ($\sim i/L$) bei zwei verschiedenen Lichtintensitäten L_1 und L_2 nur dann der gleiche ist, wenn

$$\mathfrak{E}_{a1} : \mathfrak{E}_{a2} = \sqrt{L_1} : \sqrt{L_2}$$

ist. Bei konstanter Spannung V einer Photozelle ist völlige Proportionalität zwischen Photostrom und Lichtintensität nur im Grenzfall *sehr kleiner* Lichtintensität oder *sehr großer* Absaugefeldstärke zu erwarten, während allgemein $i_1 : i_2$ nur dann gleich $L_1 : L_2$ sein kann, wenn gleichzeitig $V_1 : V_2 = \sqrt{L_1} : \sqrt{L_2}$ gewählt wird. Dies wird vorzüglich demonstriert durch

Messungen von Krüger und Weidert¹⁾, die an einer Caesiumoxyd-Caesium-Photozelle mit Saugspannungen bis zu 1000 Volt und Lichtströmen bis nahe zu 1000 Lumen durchgeführt wurden. In Tabelle 1 ist aus verschiedenen, den Kurven von Krüger und Weidert entnommenen i -Werten für Wertepaare

$$V_1:V_2 = \sqrt{L_1}:\sqrt{L_2} \quad \text{der Ausdruck} \quad \frac{i_1 L_2}{i_2 L_1}$$

gebildet worden, der bei Gültigkeit der Theorie 1 sein muß, wobei Lichtintensitäten zwischen 100 und 900 Lumen, Absaugespannungen zwischen 100 und 1000 Volt genommen und als Verhältnis der Lichtintensitäten 1:4 und 1:9 gewählt wurde. Experiment und Theorie decken sich auch in dieser Aussage. Die etwas zu hohen Werte 1,1 und 1,2 treten bei gleichzeitig hoher Lichtstärke und hoher Absaugespannung auf, d. h. bei hohen Stromwerten von i_2 . Vielleicht macht sich hier bereits eine Verringerung der Zentrenzahl Z bemerkbar, die für die rechnerische Erfassung der Vorgänge näherungsweise als konstant angenommen wurde. Die Photoströme betragen dabei 9 und 10 mA! Es kann auch sein, daß die von Krüger und Weidert beobachtete Zellenschädigung bei hohem L und V zu den erhöhten Werten beitrug.

Tabelle 1. Der Ausdruck $i_1 L_2 / i_2 L_1$ für Werte von V_1 und V_2 , die sich wie $\sqrt{L_1}:\sqrt{L_2}$ verhalten.

L_1 in Lumen	L_2 in Lumen	V_1 in Volt	V_2 in Volt	$\frac{i_1 L_2}{i_2 L_1}$
100	400	100	200	1,0
200	800	100	200	1,0
200	800	200	400	1,1
200	800	500	1000	1,2
100	400	500	1000	1,0
100	900	100	300	1,0

Krüger und Weidert stellten fest, daß Kaliumoxyd-Kalium-Kathoden weniger von der Saugspannung abhängig seien. Auch dies folgt aus der Theorie, da bei dem benutzten Licht w_i dieser Kathoden kleiner und nach Formel (3) die Beziehung zwischen w_i und \mathcal{E}_a ganz analog der zwischen L und \mathcal{E}_a ist. (Ganz entsprechendes muß auch für Z gelten.)

Eine eigene Messung an einer Halbkugelkathode von 7 cm Durchmesser mit einer zentralen Anode von etwa 1 cm² zeigte, daß bei einer Spannung von 50 Volt schon bei Stromdichten von $3 \cdot 10^{-3}$ Amp. Abweichungen von der strengen Proportionalität um fast 5% auftreten. Es soll in diesem

¹⁾ H. Krüger u. F. Weidert, ZS. f. techn. Phys. 20, 50, 1939.

Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß es nicht gleichgültig ist, ob ein bestimmter Lichtstrom auf eine kleine oder große Fläche der Photokathode auftrifft.

3. Die Abhängigkeit des Photostromes von der Schichtdicke.

Nach Formel (5) $i = eZw_iDL$, die für die Sättigung gilt, sollte der Photostrom proportional der Schichtdicke sein. Dabei sind einige in der Theorie nicht berücksichtigte Faktoren in Erwägung zu ziehen. Bei der Rechnung war L als unabhängig vom Ort in der Schicht vorausgesetzt, d. h. die Lichtabsorption wurde vernachlässigt. Mit zunehmender, auf einfallendes Licht bezogener Ausbeute, also auch mit zunehmender Schichtdicke, wird dies immer weniger zutreffen. Ferner werden mit zunehmender Schichtdicke die in der Nähe der Oberfläche im inneren Photoeffekt abgelösten Elektronen immer schwerer von der Metallunterlage her ersetzt werden können. Aus beiden Gründen wird man nicht erwarten können, daß fortschreitende Vergrößerung der Schichtdicke D zu immer leistungsfähigeren Schichten führt. Es gelingt aber bei Schichten, in denen $2,9 \cdot 10^{-8}$ Mole Sauerstoff pro cm^2 gebunden sind, Empfindlichkeiten von $15 \mu\text{A}/\text{Lumen}$ zu erzielen, während bei viermal so dicken Schichten, in denen $11,6 \cdot 10^{-8}$ Mole Sauerstoff gebunden sind und bei gleicher Herstellungsweise $60 \mu\text{A}/\text{Lumen}$ zu erreichen sind, ein Befund, der sich ebenfalls mit der Theorie deckt.

4. Diskussion.

Die Ergebnisse des Abschnittes B lassen keinen Zweifel darüber zu, daß ein innerer Photoeffekt die ganzen Verhältnisse beherrscht, denn die Gleichung (3) für den Photostrom ist ohne Rücksicht auf die Art der Emission aus der Oberfläche abgeleitet. Die Größe N , die darin erscheint, ist ein Korrekturglied, das mit der äußeren Feldstärke zusammen die innere Feldstärke bestimmt. Dabei muß aber in einer Reihe der untersuchten Fälle \mathcal{E}_i proportional \mathcal{E}_a sein, d. h. kN entweder gegen \mathcal{E}_a unbedeutend oder proportional \mathcal{E}_a . Damit ist noch nicht entschieden, ob die emittierten Elektronen adsorbierten Atomen oder dem Leitungsband bzw. irgendwelchen sonstigen, normalerweise unbesetzten Energieniveaus der Oberfläche entstammen. Wohl aber erscheint die Annahme nicht mehr haltbar, daß der Elektronenersatz durch Feldemission erfolgt, die von den entstandenen positiven Oberflächenionen herrührt. Ein solcher Nachlieferungsmechanismus müßte zu einer anderen Stromspannungskurve führen und würde auch den angeführten Messungen von Krüger und Weidert nicht gerecht

werden können. Nimmt man hinzu, daß in den Versuchen von Kuschnir schon bei Stromdichten von 10^{-11} Amp./cm² rund die Hälfte der aktiven Zentren der Oberfläche ausfällt, so ist es nicht verständlich, daß bis zu hundertmillionenfacher Stromstärke noch angenäherte Proportionalität zur Lichtintensität möglich sein soll, falls das äußere Feld etwa 100 Volt/cm beträgt, denn eine dermaßen gesteigerte Nachlieferung kann nur durch sehr starke Erhöhung der positiven Oberflächenladung erzielt werden.

Die andere Annahme, daß zwar ein innerer Photoeffekt die Nachlieferung besorgt, die emittierten Elektronen aber ihren Ursprung in adsorbierten Atomen haben, führt an Stelle von Gleichungen (3), (4) und (5) zu folgenden Funktionen, in denen N^* die Zahl der augenblicklich vorhandenen aktiven Zentren (adsorbierte Atome) der Oberfläche, N' die Zahl der entstandenen positiven, adsorbierten Ionen bedeutet:

$$i = e B (\mathfrak{E}_a + k N') \frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{Z w_i L}{w_a}} \frac{e^{B(\mathfrak{E}_a + k N')} \sqrt{Z w_i w_a L} - 1}{\frac{2 \varepsilon D}{e B (\mathfrak{E}_a + k N')} \sqrt{Z w_i w_a L} + 1}; \quad (3')$$

für $\mathfrak{E}_a \rightarrow \infty$ wird

$$i = e Z D w_i L, \quad (5')$$

während stets

$$i = e N^* w_i L \quad (4')$$

gilt.

Aus Gleichung (5') ersieht man, daß auch in diesem Falle der innere Photoeffekt den Sättigungsstrom völlig bestimmt; die Zahl der vorhandenen aktiven Zentren N^* ergibt sich bei Sättigung aus Gleichungen (5') und (4') ganz analog wie früher zu

$$N^* = Z D \frac{w_i}{w_a}. \quad (6')$$

Trotzdem ergeben sich verschiedene Widersprüche. Wenn z. B. bei kleinem \mathfrak{E}_a der Photostrom nennenswert kleiner werden soll als bei großem, so muß nach Gleichung (4') die Zahl der augenblicklich in der Oberfläche vorhandenen aktiven Zentren N^* ebenfalls nennenswert kleiner werden. Die Gesamtzahl der an der Oberfläche adsorbierten Atome beträgt rund 10^{14} /cm². Es müßten also größenordnungsmäßig ebenso viele positive Ionen in der Oberfläche vorhanden sein. Das würde aber zu einer Feldstärke in der Schicht von rund 10^8 Volt/cm führen, die natürlich niemals entstehen kann. Außerdem würde das von außen angelegte Feld schon bei recht kleinen N' bedeutungslos werden.

Eine ähnliche Folgerung ergibt der Versuch von Kuschnir. Der nach Abschalten des Magnetfeldes einsetzende Photostrom nimmt bis zum Erreichen des Gleichgewichts auf fast die Hälfte ab. Wollte man diese

Abnahme durch Ionisierung adsorbierter Atome bei Gültigkeit des photoelektrischen Nachlieferungsmechanismus erklären, so müßte wieder eine positive Oberflächenladung von etwa 10^{14} Elementarquanten entstehen. Nun sind aber nach Kuschnir nur etwa 10^{10} überschüssige Elektronen abgeflossen. Man käme also auch von diesem Gesichtspunkt aus zu Zahlen, die sich um das 10^4 -fache widersprechen.

Selbst wenn man annehmen würde, daß die Zahl der „aktiven Zentren“ der Oberfläche nur etwa das 10^{-5} -fache der Zahl der adsorbierten Atome betrage, käme man zu Widersprüchen, obgleich sich manche Beobachtung dann erklären ließe. N^* in Formel (4') und N' in Formel (3') sind gegenläufig. Abnahme von i ist nach (4') mit Abnahme von N^* , d. h. Zunahme der Ionenzahl N' verbunden. Dann kann aber $\mathcal{E}_a + kN'$ in Gleichung (3') nicht nahe proportional \mathcal{E}_a sein, da \mathcal{E}_a und N' gegenläufig sind.

Nach der Prüfung der Theorie des doppelten Photoeffektes in den Abschnitten B, 1 bis B, 3 dürfte deren Gültigkeit erwiesen sein. Auch die Annahme, daß die emittierten Elektronen den oberflächlich adsorbierten Atomen entstammen, scheidet aus diesem Bild der Vorgänge aus. Damit ist nicht gesagt, daß eine photoelektrische Emission aus adsorbierten Atomen nicht möglich sei. Sie muß aber kurzwelliger liegen als die aus dem Leitungsband. Wäre dies nicht der Fall, so daß also die Energieniveaus der Valenzelektronen der adsorbierten Atome höher liegen würden als die Unterkante des Leitungsbandes, so müßten die Valenzelektronen ins Leitungsband abwandern; die Atome würden als Ionen adsorbiert.

Zu dem Begriff „Influenzelektronen“ ist zu sagen, daß hier noch nicht entschieden werden soll, ob solche Elektronen ganz allgemein dem Leitungsband angehören oder nicht. Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, daß der störende Einfluß der Oberfläche dort zu normalerweise unbesetzten Energieniveaus führt, die im Innern des Gitters fehlen. In diesem Falle wäre es denkbar, daß z. B. beim Magnetfeldversuch Kuschnirs eine höhere überschüssige Elektronenzahl zur Messung kommen könnte, als sie durch reine Influenzwirkung in der Oberfläche auftreten dürfte, da die Eigengeschwindigkeit der inneren Photoelektronen ein Anlaufen gegen nicht zu starke Gegenfelder bis in die unbesetzten Oberflächenniveaus, die dicht unterhalb des Leitungsbandes zu denken wären, ermöglicht¹⁾. An allen anderen Überlegungen des Abschnittes B ändert sich durch eine solche Betrachtungsweise nichts.

¹⁾ Das Vorhandensein solcher Oberflächenniveaus scheint auch aus anderen Beobachtungen hervorzugehen, über die nach weiteren Untersuchungen später berichtet werden soll.

(Mitteilung aus der Forschungsabteilung der Robert Bosch G. m. b. H., Stuttgart.)

Die Sekundärelektronenemission von Halbleitern bzw. Isolatoren.

Von Georg Maurer in Stuttgart.

Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1941.)

Es wird ein zusammenhängendes Bild über die Sekundärelektronenemission von Isolatoren bzw. Halbleitern vorgeschlagen, sowie eine Formel für die Ausbeute abgeleitet und geprüft. Außerdem werden Feinstrukturkurven der Ausbeute bei kleinen Primärenergien wiedergegeben, denen die Stoßenergie bei der Bildung von Sekundärelektronen entnommen werden kann.

Veröffentlichungen der letzten Jahre über die Sekundärelektronenemission gewisser Isolatoren und Halbleiter zeigen, daß die Auffassungen recht verschieden sind. Über den Ursprungsort der Sekundärelektronen z. B. bestehen die verschiedenartigsten Meinungen. Kwarzchawa¹⁾ glaubt, ihn in den bei Caesiumoxydkathoden an der Oberfläche adsorbierten Caesiumatomen suchen zu müssen, während Khlebnikov und Korshunova²⁾ als solchen im Innern adsorbierte Atome, Timofeew und Pjatznitzki³⁾ überschüssig ins Gitter eingebaute Metallatome annehmen. Bruining und de Boer⁴⁾ kamen zum Schluß, daß die reinen Verbindungen selbst und nicht eingelagerte überschüssige Metallatome für die hohe Ausbeute an Alkalihalogeniden und Caesiumoxydschichten verantwortlich seien, während Nelson⁵⁾, der MgO-Schichten auf Nichrom untersuchte, den Ursprungsort der Sekundärelektronen in der Metallunterlage sucht, wobei positive Oberflächenladungen des Oxyds den Austritt durch Feldwirkung erleichtern sollen.

Auch die hohe Ausbeute an Halbleitern und Isolatoren wurde auf die verschiedenste Weise erklärt. Die Ansicht Nelsons wurde eben erwähnt; Khlebnikov und Korshunova²⁾ führen die hohe Ausbeute auf überschüssige Cs-Atome in ihren Schichten, nicht auf metallische Partikel schlechthin, zurück. Treloar⁶⁾ vermutet, daß Caesiumoxyd ohne Adsorptionsschicht einen ebenso niederen Sekundäremissionskoeffizienten besitze wie ein Metall mit ähnlicher hoher Austrittsarbeit, daß aber die

¹⁾ J. F. Kwarzchawa, Phys. ZS. d. Sowj. Un. **10**, 809, 1936. —

²⁾ N. Khlebnikov u. A. Korshunova, Techn. Phys. USSR. **5**, 363, 1938.

— ³⁾ P. W. Timofeew u. A. J. Pjatznitzki, Phys. ZS. d. Sowj. Un. **10**, 518, 1936. — ⁴⁾ H. Bruining and J. H. de Boer, Physica **6**, 823, 1939. —

⁵⁾ H. Nelson, Phys. Rev. (2) **55**, 985, 1939. — ⁶⁾ L. R. G. Treloar, Proc. Phys. Soc. **49**, 392, 1937.

oberflächliche Caesiumadsorption durch Herabsetzung der Austrittsarbeit die hohe Ausbeute hervorruft. Vudynskij¹⁾ schreibt die hohe Ausbeute an Alkalihalogeniden und anderen Isolatoren dem Fehlen von freien Elektronen zu, an denen sonst die *Primärenergie* der Elektronen zerstreut werde.

Diesen verschiedenen Auffassungen entsprechend sind auch die Vorstellungen über den Gesamtmechanismus der Sekundärelektronenemission, also über Bildung und Emission der Sekundärelektronen sowie ihren Ersatz aus der Unterlage, über Absorptionsverhältnisse für Primär- und Sekundärelektronen, über den Einfluß von Fremdatomen und die Rolle der Potentialschwelle an der Oberfläche auseinandergehend. Aus diesem Grunde wurde versucht, ein geschlossenes Bild zu gewinnen, dieses mathematisch zu formulieren und zu prüfen.

Dabei ergab sich, daß als Quelle der Sekundärelektronen vornehmlich das oberste vollbesetzte Energieband (im Falle der Alkalihalogenide also der Halogenionen) anzusehen ist. Die Emission der Sekundärelektronen wird durch die Potentialschwelle behindert, an der eine um so höhere Reflexion nach rückwärts erfolgt, je höher sie liegt. Die Stoßhäufigkeit der Primärelektronen mit Kristallelektronen ist so groß, daß bei den untersuchten Stoffen im Mittel in höchstens drei durchlaufenen Netzebenen ein Elektron das vollbesetzte Band verläßt. Die Rechnung ergibt für die mögliche Form der Ausbeutekurven eine Kurvenschar als Funktion eines Parameters, der besonders von der Lage der Potentialschwelle zu gewissen leeren Energiebändern abhängt. Sämtliche, in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie gemessenen Ausbeutekurven lassen sich in diese Kurvenschar einpassen.

1. Grundvorstellungen.

Die Primärelektronen geben ihre Energie im wesentlichen in drei verschiedenen Prozessen ab. Die beiden ersten sind nur phänomenologisch verschieden und sollen als „Anregung“ und „Sekundärelektronenbildung“ bezeichnet werden. Sie bestehen im Anheben von Elektronen der vollbesetzten Energiebänder in unbesetzte, energetisch höher liegende Energieniveaus. „Sekundärelektronenbildung“ liegt vor, wenn die Endniveaus höher liegen als die Potentialschwelle an der Oberfläche, anderenfalls „Anregung“. Der dritte Prozeß besteht in Stößen mit Atomen und Elektronen, die zu rein thermischer Energieabgabe führen. Diese Energieverluste sind in Isolatoren gering, da die schweren Atome nur wenig Energie übernehmen können, die Elektronen in vollbesetzten Energiebändern aber wegen

¹⁾ M. Vudynskij, Journ. techn. Phys. (russ.) 8, 790, 1938.

des Pauli-Prinzips keine Möglichkeit haben, durch Energieaufnahme in nahe benachbarte Niveaus überzugehen.

Die gebildeten Sekundärelektronen, d. h. alle Elektronen, die in Energiezustände über der Potentialschwelle gehoben wurden, diffundieren im Gitter. Dabei können sie durch thermische Energieabgabe in tiefere Niveaus herabsinken und dadurch eventuell als Sekundärelektronen ausfallen, wenn die untere Grenze des betreffenden Energiebandes oder eines überlappenden unterhalb der Potentialschwelle liegt. Sie können aber auch durch Anregung oder Sekundärelektronenbildung als Sekundärelektronen selbst ausfallen. Der Rest geht zum Teil zur Unterlage, zum Teil wird er aus der Oberfläche emittiert.

Die Elektronennachlieferung erfolgt durch Loch- oder Elektronenersatzleitung im nicht mehr ganz vollbesetzten Energieband. Je nach der Lage dieses Bandes ist die Nachlieferung mehr oder weniger erschwert. Sehr dünne Schichten sind deshalb in vielen Fällen Voraussetzung für eine hohe Ausbeute.

Der Ausfall von Sekundärelektronen durch Rekombination, d. h. durch Rückfallen in das nahezu vollbesetzte Band, ist gering, da hierbei der „reduzierte Ausbreitungsvektor“ erhalten bleiben muß. Diese wellenmechanisch begründete Auswahlregel hemmt den Übergang, weil einerseits die Sekundärelektronen in ihrem Band herabsinken, die Löcher im nahe vollbesetzten Band aber der oberen Grenze zu diffundieren, so daß die „reduzierten Ausbreitungsvektoren“ verschieden werden. Größer ist der Ausfall an Sekundärelektronen dann, wenn zwischen dem Band, in dem sich die Sekundärelektronen befinden, und dem obersten nahe vollbesetzten ein leeres Energieband vorhanden ist, in das die Sekundärelektronen unter Emission eines Lichtquants übergehen können.

Sekundärelektronen, die von rückwärts in die Oberfläche eintreten, verlassen die Oberfläche nach außen dann, wenn ihre mittlere Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche ausreicht, die Potentialschwelle überwinden zu können. Alle anderen Sekundärelektronen werden zunächst nach innen reflektiert.

Anregung und Sekundärelektronenbildung erfolgen vornehmlich aus dem obersten vollbesetzten Band, da genügend energiereiche Stoßprozesse mit Elektronen tiefer liegender Energiebänder dagegen selten sind.

2. Voraussetzungen für die Rechnung.

Mangels bekannter Anregungsfunktionen muß die Rechnung unter Zugrundelegung von mittleren Anregungskonstanten durchgeführt werden.

Qualitativ verlaufen die Anregungs- (und Sekundärelektronenbildungs-) Funktionen so, daß mit zunehmender Primärelektronenenergie bei einem gewissen Wert ein steiler, bei Null beginnender Anstieg einsetzt, der nach Überschreiten eines Maximums langsam abnimmt. Die Rechnung bezieht sich deshalb ausdrücklich auf ein Gebiet, das bei einer Primärenergie von etwa 50 e-Volt beginnen möge, und das sich bis etwa zum Ausbeutemaximum erstreckt. Für dieses Gebiet wird sowohl eine mittlere Bildungswahrscheinlichkeit α für Sekundärelektronen als auch eine mittlere Anregungswahrscheinlichkeit zugrunde gelegt. Ferner wird das Produkt $\alpha \cdot P$ als konstant bis zur halben mittleren Eindringtiefe vorausgesetzt, wobei P die sekundliche Anzahl der den Einheitsquerschnitt durchfliegenden Sekundärelektronen bedeutet. Die nicht berücksichtigte Abnahme dieser Größen mit zunehmender Primärelektronenenergie führt zur Ausbildung eines Maximums der gemessenen Ausbeutekurven, während die berechneten asymptotisch einem Grenzwert zustreben.

Für den Ausfall von Sekundärelektronen wird eine mittlere Ausfallwahrscheinlichkeit definiert, die unabhängig vom Ort der Sekundärelektronen zugrunde gelegt wird. Das gleiche gilt für eine mittlere Diffusionsgeschwindigkeit. Ferner ist es notwendig, mit einer mittleren absoluten Geschwindigkeit der von rückwärts in die Oberfläche eintretenden Sekundärelektronen zu rechnen, deren Bewegungsrichtungen als gleichmäßig über den ganzen Raum verteilt angenommen werden, obgleich dies dicht unter der Oberfläche nicht streng erfüllt ist. Der Einfluß eines Absaugfeldes wird vernachlässigt, da die mittlere Voltgeschwindigkeit der Sekundärelektronen bei unbehinderter Nachlieferung groß ist gegenüber der Potentialdifferenz, die durch die Absaugespannung in der Schicht hervorgerufen wird. Endlich soll noch eine Größe Φ definiert werden, welche die mittlere Energiemenge angibt, die einschließlich sämtlicher sonstiger Energieverluste des Primärelektrons auf die Bildung eines Sekundärelektrons entfällt, so daß $\Phi = U/Z$ ist, wenn U die Voltgeschwindigkeit des Primärelektrons und Z die Gesamtzahl der durch dieses gebildeten Sekundärelektronen bedeutet. Auch diese Größe Φ wird in Ansehung des Obigen als unabhängig von U zugrunde gelegt.

In der Schicht entsteht an bestimmter Stelle ein Dichtemaximum der Sekundärelektronen, von dem aus sowohl zur Oberfläche als auch zur Unterlage ein Dichtegefälle entsteht, das die Sekundärelektronen einerseits zur Oberfläche, andererseits zur Unterlage abfließen läßt. Die Lage dieses Dichtemaximums wird bei der halben mittleren Eindringtiefe liegend vorausgesetzt.

3. Die benutzten Symbole.

- P = Zahl der in die Schicht eindringenden Primärelektronen pro cm^2 und sec.
- U = wahre Voltenergie der Primärelektronen.
- V = äußere, mit dem Meßinstrument meßbare Spannungen.
- 2 X = Eindringtiefe der Primärelektronen.
- X = Ort des Dichtemaximums N .
- n = Zahl der Sekundärelektronen im cm^3 (Konzentration).
- N = maximale Konzentration der Sekundärelektronen im Gitter.
- x = Ortskoordinate.
- i = Zahl der Sekundärelektronen in x -Richtung durch 1 cm^2 und pro sec („Elektronenstromdichte“).
- e = Elementarladung = $-1,59 \cdot 10^{-19}$ Coulomb.
- $J = -e i_0$ = Emissionsstromdichte in Amp./ cm^2 .
- a = mittlere Anzahl der durch ein Primärelektron pro cm mittlerer Fortbewegung in x -Richtung ausgelösten Sekundärelektronen („Auslösewahrscheinlichkeit“).
- w = Verlustwahrscheinlichkeit für Sekundärelektronen pro sec.
- D = Diffusionskonstante = mittlere Fortbewegung der Sekundärelektronen vom Ausgangspunkt in der x -Richtung beim Konzentrationsgefälle $dn/dx = -1$ in 1 sec.
- v = mittlere Absolutgeschwindigkeit der Sekundärelektronen.
- Z = Gesamtzahl der im Mittel durch ein Primärelektron der Voltgeschwindigkeit U ausgelösten Sekundärelektronen.
- $\Phi = U/Z = U/a \cdot 2 X$ = die im Mittel auf die Bildung eines Sekundärelektrons entfallende Gesamtenergie in e-Volt.
- ψ = Potentialdifferenz zwischen oberstem vollbesetzten und tiefstem leeren Energieband.
- φ = Potentialdifferenz zwischen Unterkante des tiefsten leeren Energiebandes und der Potentialschwelle an der Oberfläche.

4. Die Berechnung des Emissionsstromes J bzw. des Ausbeutekoeffizienten s .

a) Ansätze für die Rechnung. Das praktisch nur in x -Richtung (Fig. 1) vorhandene Konzentrationsgefälle der Sekundärelektronen dn/dx erzeugt die Elektronenstromdichte

$$i = -D \frac{dn}{dx}. \quad (I)$$

In der Raumeinheit werden pro Sekunde $P \cdot a$ Sekundärelektronen gebildet, $n \cdot w$ fallen aus. Der Überschuß verändert die ortsabhängige Stromdichte; es gilt im stationären Zustand:

$$\frac{di}{dx} = Pa - nw. \quad (\text{II})$$

Grenzbedingungen der Integration sind:

Bei $x = X$ (Ort des Dichtemaximums $n = N$):

$$i = 0, \quad \frac{dn}{dx} = 0,$$

bei $x = 0$ (Oberfläche):

$-i = -i_0$ (Zahl der pro Sekunde emittierten Sekundärelektronen)

$$n = n_0.$$

Zwischen i_0 und n_0 besteht eine Beziehung. Wenn k den die Oberfläche durchsetzenden Bruchteil der Elektronen bedeutet, die aus der Schicht in die Oberfläche eindringen, so fliegen pro Sekunde dicht unter der Oberfläche

$$-\frac{i_0}{k}$$

Elektronen mit Geschwindigkeitskomponenten in negativer x -Richtung,

$$-\left(\frac{i_0}{k} - i_0\right)$$

in positiver als reflektierte Elektronen. Ist v ihre mittlere Absolutgeschwindigkeit, und legt man in Annäherung gleichmäßige Richtungsverteilung zugrunde, so errechnet sich die mittlere Geschwindigkeitskomponente der in positiver und der in negativer Richtung fliegenden Sekundärelektronen zu

$$v_s = \frac{v}{2\pi} \int_0^{\pi/2} 2\pi \sin \alpha \cos \alpha d\alpha = \frac{v}{2}.$$

Hieraus folgt als Sekundärelektronenkonzentration bei $x = 0$

$$n_0 = \frac{-\left(\frac{i_0}{k} + \frac{i_0}{k} - i_0\right)}{v_s} = \frac{-i_0 \cdot 2(2-k)}{kv}. \quad (\text{III})$$

b) Rechnung. Nach Ziffer a) hat man die Ansätze

$$i = -D \frac{dn}{dx}; \quad (\text{I})$$

$$\frac{di}{dx} = Pa - nw. \quad (\text{II})$$

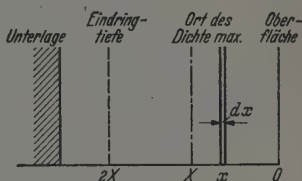


Fig. 1.

Aus (II) folgt

$$\frac{d^2 i}{dx^2} = -w \frac{dn}{dx}, \quad (4)$$

woraus sich mit (I)

$$\frac{d^2 i}{dx^2} = \frac{wi}{D} \quad (5)$$

ergibt. Durch Integration erhält man

$$\left(\frac{di}{dx}\right)^2 = \frac{w}{D} (i^2 + c_1). \quad (6)$$

Für $x = 0$ ist $i = i_0$, $n = n_0$, also nach (II) und (III) an der Stelle $x = 0$

$$\frac{di}{dx} = Pa + k_1 i_0 w, \quad (7)$$

wobei

$$k_1 = \frac{2(2-k)}{kv}$$

ist. Zusammen mit (6) ergibt sich hieraus

$$(Pa + k_1 i_0 w)^2 = \frac{w}{D} (i_0^2 + c_1), \quad (8)$$

womit die Konstante c_1 zu

$$c_1 = \frac{D}{w} (Pa + k_1 i_0 w)^2 - i_0^2 \quad (9)$$

berechnet wird. Integration von (6) gibt

$$i + \sqrt{i^2 + c_1} = c_2 e^{\sqrt{\frac{w}{D}}(x - c_3)} \quad (10)$$

bzw. zusammen mit (9)

$$i + \sqrt{i^2 + \frac{D}{w} (Pa + k_1 i_0 w)^2 - i_0^2} = c_2 e^{\sqrt{\frac{w}{D}}(x - c_3)}. \quad (11)$$

Wählt man $c_3 = 0$, so wird hieraus für $x = X$, also für $i = 0$

$$c_2 = \sqrt{\frac{D}{w} (Pa + k_1 i_0 w)^2 - i_0^2} e^{-\sqrt{\frac{w}{D}} X}. \quad (12)$$

Einsetzen in (11) ergibt

$$\begin{aligned} i + \sqrt{i^2 + \frac{D}{w} (Pa + k_1 i_0 w)^2 - i_0^2} \\ = \sqrt{\frac{D}{w} (Pa + k_1 i_0 w)^2 - i_0^2} \cdot e^{\sqrt{\frac{w}{D}}(x - X)}. \end{aligned} \quad (13)$$

Den in Abhängigkeit von der Eindringtiefe bzw. von X aus der Oberfläche austretenden Emissionsstrom $-\varepsilon i_0$ erhält man hieraus für $x = 0$. Nach

Umformung und Ersatz von X durch $U/2a\Phi$ sowie von k_1 durch $2(2-k)/kv$ folgt

$$J = -\varepsilon i_0 = \frac{\varepsilon \cdot Pa}{\frac{w}{v} \frac{2(2-k)}{k} + \sqrt{\frac{w}{D}} \frac{e}{e} \frac{\sqrt{\frac{w}{D}} \frac{U}{2a\Phi} + 1}{\sqrt{\frac{w}{D}} \frac{U}{2a\Phi} - 1}} = \frac{\varepsilon \cdot Pa}{\frac{w}{v} \frac{2(2-k)}{k} + \sqrt{\frac{w}{D}} \cotg \text{hyp} \sqrt{\frac{w}{D}} \frac{U}{2a\Phi}} \quad (14)$$

und als Sekundäremissionskoeffizient $s = -i_0/P$

$$s = \frac{a}{\frac{w}{v} \frac{2(2-k)}{k} + \sqrt{\frac{w}{D}} \frac{e}{e} \frac{\sqrt{\frac{w}{D}} \frac{U}{2a\Phi} + 1}{\sqrt{\frac{w}{D}} \frac{U}{2a\Phi} - 1}} = \frac{a}{\frac{w}{v} \frac{2(2-k)}{k} + \sqrt{\frac{w}{D}} \cotg \text{hyp} \sqrt{\frac{w}{D}} \frac{U}{2a\Phi}} \quad (15)$$

5. Vergleich der Theorie mit der Beobachtung.

a) *Konstanz der Vervielfachung bei veränderlicher Primärintensität.* Nach Gleichung (14) ist der Sekundäremissionsstrom J dem Primärstrom P proportional, bzw. nach Gleichung (15) die Ausbeute s unabhängig von P . Dies entspricht der Beobachtung.

b) *Ausbeuteerhöhung bei schrägem Einfall.* Bei Einfall unter dem Winkel α ist X durch $X' = X \cdot \cos \alpha$ zu ersetzen, bzw. a durch $a' = a/\cos \alpha$, also wird aus (15)

$$s' = \frac{\frac{a}{\cos \alpha}}{\frac{w}{v} \frac{2(2-k)}{k} + \sqrt{\frac{w}{D}} \frac{e}{e} \frac{\sqrt{\frac{w}{D}} \frac{U \cdot \cos \alpha}{2a\Phi} + 1}{\sqrt{\frac{w}{D}} \frac{U \cdot \cos \alpha}{2a\Phi} - 1}} \quad (16)$$

Kurve (16) geht aus (15) durch affine Transformation in beiden Achsenrichtungen im Verhältnis $1:\cos \alpha$ hervor. Die Kurven entspringen im Nullpunkt unter demselben Winkel. Bei kleiner Primärenergie macht sich

also kein Einfluß von α bemerkbar. s' steigt dann zu höheren Werten an als s . Ein Kurvenmaximum der experimentellen Kurven, das später erörtert wird, muß sich mit zunehmendem α zu größeren Primärenergien verlagern. Alles dies wurde von Bruining¹⁾ an Nickelcarbid beobachtet (Fig. 2). Daß s' kleiner bleibt als $s/\cos \alpha$, ist als Folge unebener Oberfläche zu erwarten.

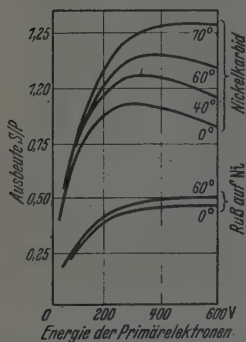


Fig. 2. Ausbeute an Nickelcarbid bei verschiedenen Einfallswinkeln des Primärstrahles nach Bruining.

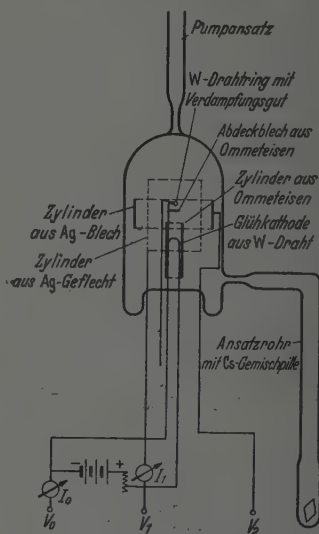


Fig. 3. Die Versuchsanordnung.

c) *Abhängigkeit der Ausbeute von der Energie der Primärelektronen.* Die Versuchsanordnung für die Messungen: Fig. 3 zeigt die Versuchsanordnung, im Prinzip eine zylindersymmetrische Dreielektrodenröhre mit zusätzlicher Aufdampfvorrichtung für die Schichtmaterialien. Eine Glühkathode aus 0,2 mm dickem Wolframdraht ist in einem Zylinder aus Ommeteisenblech von 6 mm Durchmesser so eingebaut, daß beim Glühen eventuell abdampfende Partikel die Schicht an den Stellen nicht treffen können, an denen Sekundärelektronen ausgelöst werden. Dies soll verhindern, daß die physikalischen Eigenschaften der Oberfläche nach dem Aufdampfen durch Verunreinigungen verändert werden. Die Schicht selbst wird über einem Abdeckblech aus einem zu einem Ring gebogenen W-Draht, der eine entsprechende Salzperle enthält, auf das zylinderförmige Netz von 20 mm Durchmesser und 32 mm Höhe aufgedampft und dort untersucht. Dieses

¹⁾ H. Bruining, Physica 3, 1046, 1936.

Silbergeflecht besitzt bei einer Drahtstärke von 0,06 mm Dicke 3500 Maschen pro cm². Die Sekundärelektronen werden durch das Netz hindurch von der zylindrischen Silberanode von 30 mm Durchmesser und 10 mm Höhe abgesaugt.

Je nach dem verwendeten Stoff für die Schichten wurden die Röhren längere oder kürzere Zeit bei Temperaturen zwischen 300 und 500° C entgast, hernach wurde der Glühfaden vorgeglüht und sodann die Schicht aufgedampft. Gemessen wurde der Emissionsstrom der Glühkathode J_0 sowie der Strom in der Zuleitung zur Schichtelektrode J_1 . Die Ströme wurden als negativ bezeichnet, wenn Elektronen in die Röhre hinein-, als positiv, wenn sie herausflossen. Zur Aufrechterhaltung möglichst konstanter elektronenoptischer Verhältnisse wurde das Verhältnis der Spannung zwischen Glühfaden und Netz zu der zwischen Netz und Anode stets gleich groß und gleich 1 gewählt. Wie durch besondere, eingehende Untersuchungen festgestellt wurde, gilt unter diesen Umständen für den Verstärkungsfaktor r der verwendeten netzförmigen Schichten, abgesehen von einem kleinen Anfangsbereich der Primärspannung, die Formel

$$r = q + (1 - q)ps = \frac{J_2}{-J_0} = \frac{J_0 + J_1}{J_0},$$

wobei q die Netzdurchlässigkeit für Primärelektronen, p die für Sekundärelektronen bedeutet. Hieraus folgt für den Sekundäremissionskoeffizienten s

$$s = \frac{J_1 + J_0(1 - q)}{J_0 \cdot (1 - q)p} = \frac{1}{p} \left(\frac{J_1}{J_0(1 - q)} + 1 \right)$$

oder nach Einsetzen der aus den erwähnten Messungen erhaltenen Zahlenwerte für q und p

$$s = \frac{1}{0,49} \left(\frac{J_1}{0,59 J_0} + 1 \right) = f(U).$$

So erhält man aus den in Abhängigkeit von der Primärspannung U gemessenen Werten für J_0 und J_1 den Sekundäremissionskoeffizienten s .

Die Ausbeutekurve (15) kann mangels ausreichender Kenntnis der Konstanten nicht quantitativ geprüft werden. Doch läßt sie sich in den Ausdruck

$$s \cdot (1 + c) \cdot \frac{\sqrt{\frac{w}{D}}}{a} = \frac{1 + c}{c + \frac{e^{U_1 + 1}}{e^{U_1 - 1}}} \quad (15a)$$

umformen, der Werte zwischen 0 und 1 annimmt. Dabei ist

$$c = \sqrt{\frac{D}{w}} \cdot \frac{w \cdot 2(2-k)}{kv} \quad \text{und} \quad U_1 = \sqrt{\frac{w}{D}} \cdot \frac{U}{a \Phi}.$$

Der in Gleichung (15a) rechts stehende Ausdruck gibt bei fest gewähltem c eine Kurve, die in Abhängigkeit von U_1 bei 0 beginnt und asymptotisch gegen 1 geht. Variiert man c , so erhält man eine Kurvenschar mit

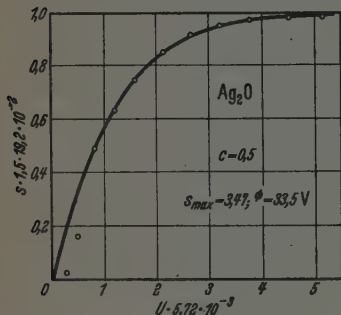


Fig. 4.

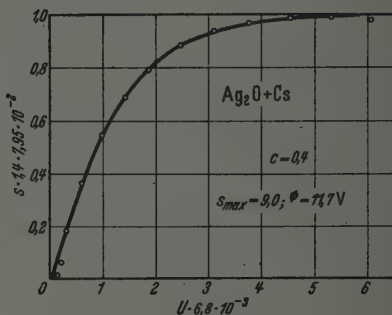


Fig. 5.

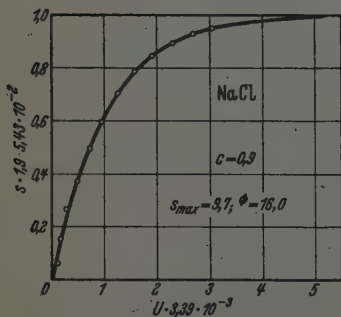


Fig. 6.

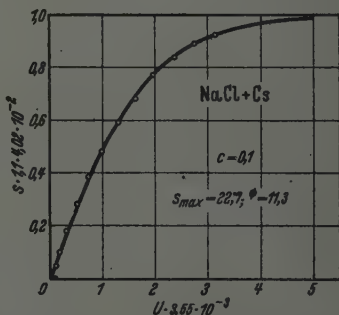


Fig. 7.

Fig. 4—11. Die Ausbeute s an reinen und mit Cs behandelten Schichten von Ag_2O , NaCl , CsCl und KJ . Auf der Ordinate ist s/s_{\max} , auf der Abszisse ein der Voltgeschwindigkeit U

der Primärelektronen proportionaler Wert $U \cdot \frac{1}{a \Phi} \sqrt{\frac{w}{D}}$ angeschrieben.

diesen Eigenschaften. Da für jede beliebige Schicht der Faktor von s in Gleichung (15a) als Materialkonstante anzusehen ist, muß es, wenn die Theorie richtig ist, möglich sein, jede beliebige Stromspannungskurve nur durch affine Transformation mit einer Kurve der Schar (15a) zur Deckung

zu bringen. Dies ist tatsächlich der Fall, wie die Fig. 4 bis 11 zeigen. Nach dieser Einpassung lassen sich für jede Kurve folgende Größen bestimmen:

1. c ,
2. s_{max} ,
3. $\frac{1}{a} \sqrt{\frac{w}{D}} = \frac{1}{s_{max} \cdot (1+c)}$,
4. $\frac{1}{a} \sqrt{\frac{w}{D}} \cdot \frac{1}{\Phi} = \frac{U_1}{U}$,
5. $\Phi = \frac{\frac{1}{a} \sqrt{\frac{w}{D}}}{\frac{1}{a} \sqrt{\frac{w}{D}} \cdot \frac{1}{\Phi}}$.

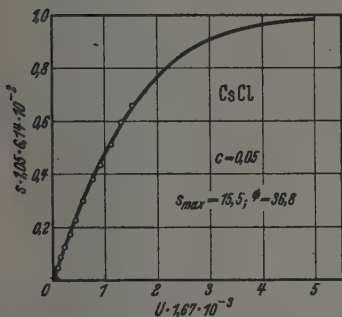


Fig. 8.

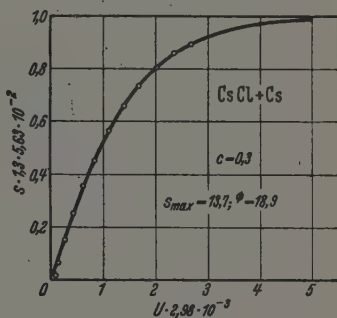


Fig. 9.

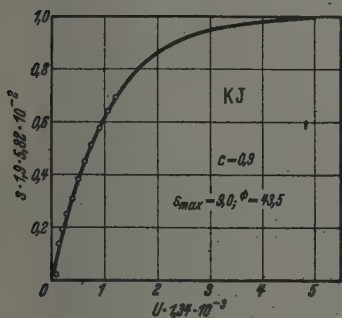


Fig. 10.

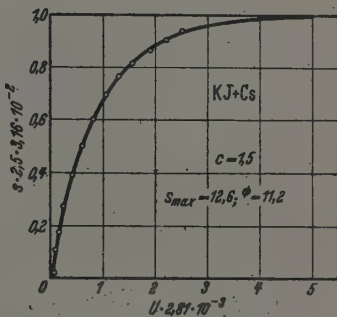


Fig. 11.

In jeder Figur sind c , s_{max} und Φ angeschrieben, außerdem an der Abszisse die Einheit ihres Maßstabes

$$\frac{1}{a} \sqrt{\frac{w}{D}}$$

und entsprechend an der Ordinate $(1+c) \cdot \frac{1}{a} \sqrt{\frac{w}{D}}$. Diese Größen sind ferner in Tabelle 1 mit einigen später zu besprechenden zusammengefaßt.

Da die Kurven nur bis zu etwa 900 Volt gemessen sind, gibt es Fälle, wo die c -Bestimmung nicht genau ist, z. B. in Fig. 8 und 10, während im Falle der Fig. 4 bis 7 keine Willkür möglich ist. Eine kleine, gleichmäßig auf alle Meßpunkte einer Kurve angewandte Korrektur wegen des Photostromes, den die im Eisenzylinder glühende Kathode hervorrief, ist bereits vorgenommen.

Untersucht wurden NaCl-, CsCl-, KJ- und Ag₂O-Schichten sowie solche, die aus diesen durch Erhitzung in Cs-Dampf auf etwa 170 bis 180° C

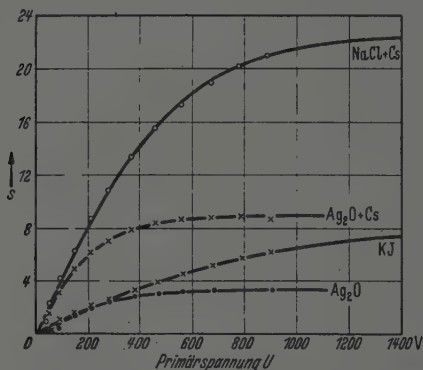


Fig. 12. Sekundäremissionskoeffizient s in Abhängigkeit von der Primärspannung U . Die Meßpunkte sind in die theoretischen Kurvenzüge eingetragen.

hervorgingen. Die letzteren sind bezeichnet als NaCl + Cs-, CsCl + Cs- und KJ + Cs-Schichten, während Ag₂O + Cs zu der bekannten Caesiumoxyd-Caesium-Schicht führt. Die Ag₂O-Schichten wurden durch Oxydation der Silbernetze in einer Glimmentladung gebildet, während die Salzsichten direkt aufgedampft wurden.

Die Kurven der Fig. 4 bis 11 geben noch kein anschauliches Bild über den Umfang der Verschiedenheit der Ausbeutekurven. Einige der letzteren werden deshalb in Fig. 12 nochmals im eigentlichen U - s -Koordinatensystem dargestellt. Die Meßpunkte sind mit den entsprechenden berechneten Linienzügen eingetragen. — Wenn man von einigen zu erwartenden Unregelmäßigkeiten in der Nähe des Nullpunktes absieht, so zeigt sich, daß die an acht verschiedenen Schichten experimentell gemessenen Kurven durchweg durch eine Gleichung der Form (15) wiedergegeben werden können. Dies gilt für einen weiten Bereich der Primärelektronenenergie. Erst bei

hohen Spannungen, wenn die Kurven fast in die Horizontale übergehen, treten weitere Abweichungen auf, wie es bei der Kurve für $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Cs}$ und der für Ag_2O bereits in Erscheinung tritt. In diesem Bereich hoher Primärenergien ist die Eindringtiefe der Primärelektronen so groß, daß ihre weitere Zunahme kaum mehr einen Einfluß auf die Höhe der Ausbeute hat, da die in dieser Tiefe ausgelösten Sekundärelektronen die Oberfläche im allgemeinen nicht mehr oder nicht mehr mit ausreichender Energie erreichen können. Wenn nun, wie aus anderen Erfahrungen über den Elektronenstoß anzunehmen ist, mit höherer und zunehmender Primärelektronenenergie die Bildungswahrscheinlichkeit für Sekundärelektronen abnimmt, so müssen sich in der experimentellen Ausbeutekurve bei hohen Primärenergien Abweichungen von den berechneten ergeben, die zur Ausbildung eines Kurvenmaximums führen. Dies entspricht der Beobachtung.

6. Die Bildungsenergie der Sekundärelektronen.

Tritt ein Primärelektron in eine Sekundäremissionsschicht mit der Energie εU ein, so gewinnt es eine Energie $\varepsilon \cdot \varphi$, wobei φ gleich der Potentialdifferenz zwischen Unterkante des Leitungsbandes und Potentialschwelle an der Oberfläche ist. Die Energie des Elektrons in der Schicht ist dann $\varepsilon (U + \varphi)$. Für U nahe gleich 0 wird das Elektron im allgemeinen die Schicht nicht mehr verlassen, also nicht reflektiert werden können, da seine senkrechte Geschwindigkeitskomponente zur Oberfläche nur bei senkrechtem Eintritt von innen in diese ausreichend groß ist, um die Potentialschwelle überwinden zu können. Mit zunehmendem U wird die Wahrscheinlichkeit elastischer Reflexion solange zunehmen, bis $U + \varphi \geq \psi$ geworden ist. Dann tritt „Anregung“ ein, indem Elektronen durch Stoß ins Leitungsband gehoben werden, wobei das Primärelektron mindestens die Energie $\varepsilon \cdot \psi$ abgibt und zunächst nicht mehr die Oberfläche nach außen durchsetzen kann. Dies ist erst wieder der Fall, wenn $U + \varphi \geq \psi + \varphi$ geworden ist. Gleichzeitig besteht dann auch die Möglichkeit, daß ein stoßendes Elektron die Energie $\psi + \varphi$ abgibt und ein Sekundärelektron bildet. Vom Punkt $U = \psi$ der Emissions- bzw. Reflexionskurve ab muß deshalb eine nennenswerte Erhöhung des aus der Schicht emittierten Stromes erfolgen, die Kurve muß dort also einen Knick haben. Erhöhung von U führt zu neuen Möglichkeiten nicht für die Emission genützter Energieabsorption, so daß die Kurven flacher werden, bis dann nach Überschreiten von $(U + \varphi) = 2(\psi + \varphi)$ von einem Primärelektron zwei Sekundärelektronen gebildet werden können. Statt dieses Prozesses kann

z. B. auch Bildung eines Sekundärelektrons sowie Anregung und elastische Reflexion des Primärelektrons erfolgen. Genaue Überlegung der Möglich-

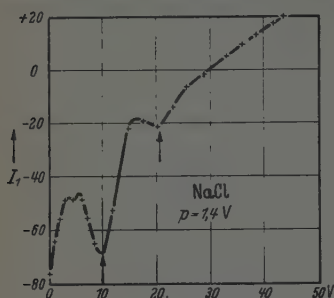


Fig. 13.

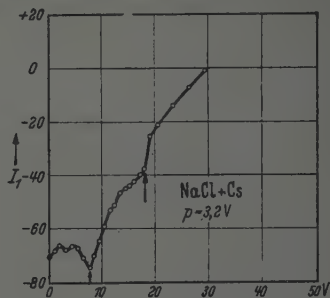


Fig. 14.

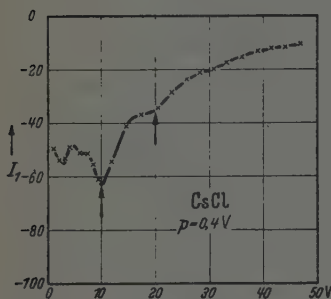


Fig. 15.

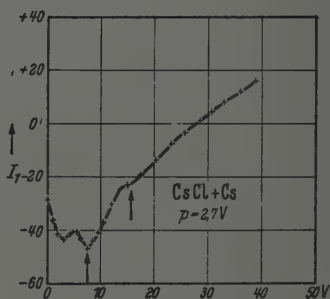


Fig. 16.

Fig. 13—20. Strom in der Schichtzuleitung in % des auftreffenden Primärstromes bei kleinen Primärgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von $V = V_1 - V_0$.

keiten in der Umgebung dieser Kurvenstelle zeigt, daß im allgemeinen auch für sie ein Kurvenknick auftreten muß.

Will man mittels des Kurvenknicks bei $U + \varphi = \psi + \varphi$ die Größe $\psi + \varphi$ bestimmen, d. h. die Mindestenergie, die bei der Erzeugung eines Sekundärelektrons aufgewendet werden muß, so muß das Kontaktpotential, die Emissionsenergie der Glühelctronen und das Potential ihrer Emissionsstelle bekannt sein. Es bestehen Bedenken dagegen, bei der gewählten, oben beschriebenen Versuchsanordnung diese Größen bzw. die Differenz zwischen der wahren Auftreffvoltgeschwindigkeit U und der am Meßinstrument feststellbaren Spannungsdifferenz $V_1 - V_0$ genau bestimmen zu können. $\psi + \varphi$ wurde deshalb als Differenz $U'' - U' = V'' - V'$ ermittelt, wobei V' die gemessene Primärspannung ist, bei der die Sekundär-

emission einsetzt, V'' die Spannung, bei der die Emission zweier Sekundärelektronen beginnt. Diese Stellen sind in den Fig. 13 bis 20, die den

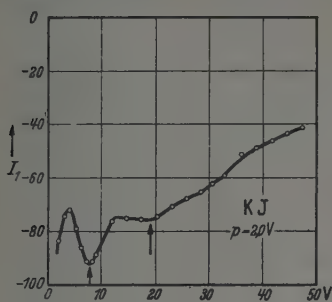


Fig. 17.

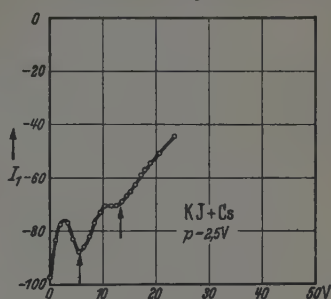


Fig. 18.

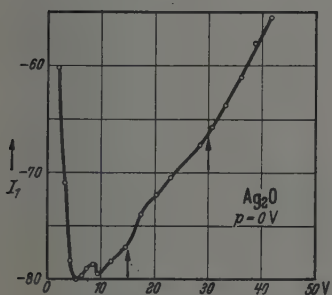


Fig. 19.

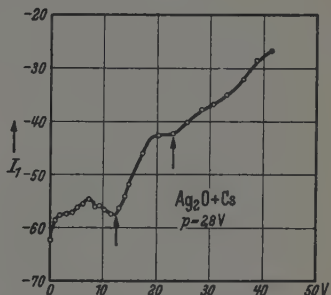
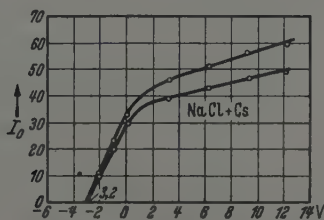


Fig. 20.

Emissionsstrom in Prozenten des auftreffenden Primärstroms, abhängig von der gemessenen Spannung zwischen Kathode und Schichtunterlage,


Fig. 21. Emissionsstrom der Glühkathode in Abhängigkeit von $V_1 - V_0$.

darstellen, durch Pfeile gekennzeichnet. Die Messung erfolgte unter Variation der Schichtspannung, während die Absaugespannung zwischen Schicht

und Anode konstant gehalten wurde. Das bedeutet, daß die Ordinatenwerte wegen der Veränderung der elektronenoptischen Verhältnisse am Netz, das die Versuchsschicht trägt, nicht direkt vergleichbar sind. Dies stört aber nicht, da es nur auf die Knicke der Kurven ankommt. In den Schaubildern ist noch eine Größe p eingetragen, die mit dem Kontaktpotential zusammenhängt. Sie gibt die negative Spannung zwischen Kathode und Schichtunterlage an, die den auftreffenden Primärstrom gerade 0 werden läßt (Fig. 21 für NaCl + Cs).

7. Weiterer Vergleich zwischen Theorie und Beobachtung.

Mit der Kenntnis der Größe $\psi + \varphi = V'' - V'$, die ebenfalls in Tabelle 1 eingetragen ist, hat man eine weitere gewisse Prüfungsmöglichkeit der Theorie. Sie muß als reine Stoßenergie stets kleiner sein als die oben berechnete Größe Φ , welche die im Mittel auf die Bildung eines Sekundärelektrons in der Schicht entfallende Gesamtenergie angibt. Dies ist, wie sich aus den Feinstrukturkurven der Fig. 13 bis 20 ergibt, und aus Tabelle 1 ersichtlich ist, durchweg der Fall.

Tabelle 1. Zusammenstellung der maximalen Ausbeutewerte s_{max} sowie der Ausbeute s_{142V} bei 142 Volt primärer Elektronenenergie. Ferner sind neben anderen Größen die aus den Kurven der Fig. 4 bis 11 ermittelten Φ -Werte eingetragen (Gesamtbetrag der auf die Bildung eines Sekundärelektrons entfallenden Energie), sowie die den Fig. 13 bis 20 entnommenen Werte $V'' - V'$ (nötige Stoßenergie zur Bildung eines Sekundärelektrons).

Schicht	$\sqrt{\frac{w}{D}} \cdot \frac{1}{a} \Phi$	$\sqrt{\frac{w}{D}} \cdot \frac{1}{a}$	φ in Volt	$V'' - V'$ in Volt	p in Volt	c	s_{max}	s_{142V}
Ag ₂ O	$5,72 \cdot 10^{-3}$	$19,2 \cdot 10^{-2}$	33,5	15	0	0,5	3,47	1,7
Ag ₂ O + Cs	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$7,95 \cdot 10^{-2}$	11,7	10,6	2,8	0,4	9,0	5,0
NaCl	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$5,43 \cdot 10^{-2}$	16,0	10,8	1,4	0,9	9,7	3,6
NaCl + Cs	$3,55 \cdot 10^{-3}$	$4,02 \cdot 10^{-2}$	11,3	10,7	3,2	0,1	22,7	6,3
CsCl	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$6,14 \cdot 10^{-2}$	30,8	10,2	0,4	0,05	15,5	2,4
CsCl + Cs	$2,98 \cdot 10^{-3}$	$5,63 \cdot 10^{-2}$	18,9	8,2	2,7	0,3	13,7	3,5
KJ	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$5,82 \cdot 10^{-2}$	43,5	11,0	2,0	0,9	9,0	1,8
KJ + Cs	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	11,2	7,5	2,5	1,5	12,65	4,8

Fig. 14 zeigt eine solche Kurve für NaCl + Cs. Der von $V = 0$ an beobachtete Anstieg ist auf zunehmende Reflexion der Primärelektronen zurückzuführen. Sowohl bei $V = 2$ als auch bei $V = 4,7$ Volt setzt ein Absinken der Kurve ein, das auf zwei Anregungsmöglichkeiten in der Schicht deutet, bevor bei 7,3 Volt die Sekundäremission einsetzt. Bei 18 Volt beginnt die Bildung zweier Sekundärelektronen. $V'' - V'$ ist demnach etwa 10,7 Volt, während aus der Stromspannungskurve Fig. 7 Φ zu 11,3 Volt

entnommen wird. Dies bedeutet, daß bei dieser Schicht weitaus der größte Teil der Primärenergie auf die Bildung der Sekundärelektronen entfällt.

Vielfach ist die Ausbeute stark von der Vorbehandlung der Schicht abhängig. Außerdem ist die Möglichkeit von Isolationsschwierigkeiten zu beachten. Systematische Vergleiche sind deshalb nur mit Vorsicht gestattet. Es ist auch störend, daß sich gewisse Schichten, z. B. die CsCl-Schicht, während der Messung verändert haben. In solchen Fällen ist die Kurve sowohl von kleineren zu größeren Spannungen als auch in umgekehrter Richtung gemessen und das Mittel gebildet worden. Diese Veränderungen führen dazu, daß der an sich nicht sehr genau bestimmbare Wert c speziell bei der CsCl-Schicht als unsicher und vermutlich zu niedrig angesehen werden muß; desgleichen ist hier die maximale Ausbeute s_{max} nur unsicher zu bestimmen; sie kann einiges kleiner oder größer sein. Bei der Ag_2O -Schicht ist die Zuordnung des V' und V'' -Wertes unsicher. Die Kurve selbst ist das Mittel aus vier Meßreihen.

Erhitzung der Alkalihalogenidschichten in Cs-Dampf führt zur Bildung von „Farbzentren“ und, wie die Veränderung von p zeigt, zur Herabsetzung der Potentialschwelle. Es darf aber nicht übersehen werden, daß „Farbzentren“ auch in den reinen Salzen entstehen, wenn diese mit Primärelektronen beschossen werden¹⁾. Doch ist zweifellos die Struktur der mit Cs behandelten Schichten gestörter als die der anderen und insbesondere zu Beginn der Messungen. Der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß durch die Caesiumbehandlung in allen Fällen Φ beträchtlich, $\sqrt{\frac{w}{D}} \cdot \frac{1}{a}$ mehr oder weniger kleiner geworden ist. Das entspricht durchaus unserem Bilde, denn die Herabsetzung der Potentialschwelle bedeutet eine starke Vergrößerung der Bildungswahrscheinlichkeit a für Sekundärelektronen, da viele vorherigen „Anregungsprozesse“ jetzt Sekundärelektronenbildung bedeuten. $a \cdot \Phi$, d. h. die pro Wegeinheit abgegebene Energiemenge des Primärelektrons ändert sich praktisch nicht, da die im Vergleich zur Zahl der Gitterbausteine außerordentlich geringe Zahl von „Farbzentren“ nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Energieabsorption der Primärelektronen hat. Demgemäß wird Φ um so kleiner, je mehr a zunimmt. Wenn nun $\sqrt{\frac{w}{D}} \cdot \frac{1}{a}$ nicht proportional Φ abgenommen hat, sondern weniger, so muß $\sqrt{\frac{w}{D}}$ größer geworden sein. Auch das ist verständlich, denn die Störung der Gitterperiodizität durch den Einbau von Farbzentren führt zu stärkerer

¹⁾ H. Bruining u. J. H. de Boer, Physica 6, 823, 1939.

Zerstreuung der Sekundärelektronen und damit zu einer Verkleinerung der Diffusionskonstante D , zumal die mittlere Absolutgeschwindigkeit der Sekundärelektronen wegen Herabsetzung der Potentialschwelle und damit Erfassung auch langsamerer Elektronen geringer wird. Der Einfluß auf die mittlere Verlustwahrscheinlichkeit der Sekundärelektronen pro Sekunde ist weniger eindeutig. Wohl ist der Überschuß ihrer mittleren Energie über das Energieniveau der Potentialschwelle im allgemeinen als höher zu betrachten, was w verringern dürfte, aber die Störung der Gitterperiodizität und die Möglichkeit unelastischer Stöße mit den „Farbzentren“ wirken vergrößernd auf w . Die zufolge Verkleinerung von D hervorgerufene Vergrößerung von $\sqrt{\frac{w}{D}}$ kann durch w verstärkt oder verringert werden.

Die Ausbeute bei 142 Volt, $s_{142\text{ v}}$, stieg in jedem Falle durch die Caesiumbehandlung bedeutend, wie die Herabsetzung der Potentialschwelle ohne weiteres erwarten läßt. s_{max} dagegen braucht durchaus nicht größer zu werden. Wohl wird die Zahl der gebildeten Sekundärelektronen erhöht, aber die Gitterstörungen bewirken, daß die Tiefe, aus der Sekundärelektronen zur Oberfläche gelangen, geringer wird. Das bedeutet andererseits, daß sich die Ausbeutekurven schon bei geringerer Energie der Primärelektronen dem maximalen Grenzwert nähern werden. Auch dies ist aus den Fig. 4 bis 11 bei allen vier Substanzen ersichtlich.

8. Folgerungen.

Nachdem sich die Theorie überall dort, wo sie geprüft werden konnte, als der Wirklichkeit angepaßt erwiesen hat, kann eine Reihe von Fragen beantwortet werden.

a) *Ursprung der Sekundärelektronen.* Die Ausbeutemessung bei $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Cs}$ wurde an einer durch Oxydation des Silbers weinrot scheinenden Schicht durchgeführt, die also aus rund 200 Moleküllagen bestand. Dabei zeigten sich bis zu 800 Volt Primärspannung keinerlei Abweichungen vom theoretischen Kurvenverlauf, die auf ein Eindringen der Primärelektronen in die Silberunterlage schließen ließen. Ein Primärelektron löste also auf einem Weg durch höchstens 200 Moleküllagen $\frac{800}{\phi} = 68$ Sekundärelektronen aus, d. h. im Mittel in höchstens drei Lagen ein Elektron. Ähnliche Zahlen gelten auch für die mit Cs behandelten Alkalihalogenide.

Bedenkt man, daß die Zahl der Störstellen um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die Zahl der regulären Gitterbausteine, so käme man, falls die Störstellen als Quelle der Sekundärelektronen angesehen werden sollten,

zu unwahrscheinlich hohen Wirkungsquerschnitten bei Stößen, die zur Bildung eines Sekundärelektrons führen. Denn selbst, wenn man z. B. schon auf 10^3 Sauerstoffionen eine aktive Störstelle annehmen würde, so entfielen eine solche erst auf einen Quader von drei Lagen Tiefe und eine Breite und Länge von je 18 Lagen. Ein im Abstand zahlreicher Netzebenen an einer Störstelle vorbeifliegendes Primärelektron müßte dort ein Sekundärelektron ablösen können. Das erscheint ausgeschlossen.

Aus den Feinstrukturkurven läßt sich die für den Stoß zur Befreiung eines Elektrons aus dem Gitter nötige Energie ablesen. Diese Energie beträgt bei den untersuchten Schichten zwischen 7,5 und 15 e-Volt, bei NaCl beispielsweise etwa 10,8 Volt. Aus optischen Untersuchungen ist bekannt, daß der energetische Abstand zwischen oberstem vollbesetzten Band (3 *p*-Elektronen der Chlorionen) und tiefstem leeren Band etwa 7,4 Volt beträgt. Rechnet man hier noch die zur Überwindung der Potentialschwelle nötige, allerdings nicht genau bekannte Energie hinzu, die etwa 1 Volt betragen dürfte, so kommt man in die Gegend des gemessenen Wertes, wenn man berücksichtigt, daß zufolge der Breite des 3 *p*-Cl-Bandes von etwa 4,8 Volt und der geringen Besetzungsdichte an dessen oberen Rand sowie der geringen Wahrscheinlichkeit des Durchsetzens der Oberfläche von Elektronen, die nicht eine gewisse Überschußenergie besitzen, die Sekundärelektronenemission erst bei höheren Stoßenergien merklich werden wird, als sie den genauen Energiegrenzen entspricht. Wären die Farbzentren Ursprung der Sekundärelektronen, so käme die nötige Stoßenergie um rund 5 Volt niedriger heraus als gemessen wurde, da ihr energetischer Abstand zum tiefsten leeren Band nur rund 2 Volt beträgt.

Ganz ähnliches gilt auch für die $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Cs}$ - und die anderen Schichten.

So gelangt man aus der Kenntnis der großen Auslösewahrscheinlichkeit für Sekundärelektronen und der mindest nötigen Stoßenergie bei ihrer Bildung zwingend zu dem Schluß, daß als Zentren für die Bildung der Sekundärelektronen nicht Störstellen, sondern reguläre Gitterbausteine in Frage kommen, und daß z. B. die Sekundärelektronen im Falle des NaCl vornehmlich aus 3 *p*-Elektronen der Chlorionen, d. h. aus dem obersten vollbesetzten Band hervorgehen, was zweifellos sinngemäß auch für die anderen Halbleiterschichten gilt.

b) Einfluß der Potentialschwelle an der Oberfläche („Austrittsarbeit“). Die Behandlung der Alkalihalogenide mit Cs führt, wie die Veränderung der Größe *p* zeigt, zu einer Herabsetzung der Potentialschwelle an der Oberfläche. Dies bedeutet hauptsächlich eine Herabsetzung des energeti-

schen Grenzniveaus, das „Anregung“ und „Sekundärelektronenbildung“ trennt. Die Größe der Auswirkung auf die Ausbeute hängt von der gegenseitigen Lage der Potentialschwelle und der „leeren“ Energiebänder ab. Daneben spielt die Höhe der Potentialschwelle zusammen mit der Elektronengeschwindigkeit bezüglich der Reflexion der Sekundärelektronen an der Oberfläche ins Schichtinnere eine wesentliche Rolle.

c) *Einfluß atomarer Störstellen in der Schicht.* Fremdatome oder sonstige atomare Störstellen (z. B. „Farbzentren“) verändern die Zahl der gebildeten Sekundärelektronen nur unwesentlich, da ihre Konzentration in der Regel zu gering ist. Sie können aber einerseits die Verluste an Sekundärelektronen in der Schicht erhöhen, da sie ihre Elektronen an Leerstellen des nahe vollbesetzten Bandes verlieren und als Fangstellen für Sekundärelektronen wirken können und außerdem die Periodizität des Gitterpotentials stören. Andererseits aber können sie Nachlieferungsschwierigkeiten verringern, indem sie Elektronen an das nahe vollbesetzte Band abgeben, in dem bei reinen Kristallen die Nachlieferung durch reine Lochleitung erfolgen muß, während die ionisierten Störstellen ebenfalls Elektronen der Unterlage entnehmen können¹⁾. Dies dürfte besonders bei dickeren Schichten von Bedeutung sein. Außerdem können Sekundärelektronen, die zum Teil erst auf längeren Diffusionswegen die Oberfläche erreichen, Elektronen der „Farbzentren“ ins Leitungsband heben und dabei teilweise selbst für die Emission ausfallen, während die ersteren je nach ihrer übernommenen Energie nur „angeregte“ oder aber Sekundärelektronen darstellen.

d) *Die Absorption der Primärelektronen.* Sie erfolgt vornehmlich durch „Anregung“ und „Sekundärelektronenbildung“. Die Verteilung auf diese beiden Prozesse hängt von der Lage der Potentialschwelle an der Oberfläche und von den „Anregungs-“ bzw. „Ionisierungs“-Funktionen ab.

e) *Die Absorption der Sekundärelektronen.* Hierbei kommt eine Rekombination, d. h. ein Zurückfallen auf Ausgangsterme, praktisch nicht in Frage. Der Verlust an Sekundärelektronen wird im wesentlichen hervorgerufen durch Herabsinken innerhalb eines Energiebandes unter die Potentialschwelle, durch Anlagerung an Störterme, durch „Elektronenanregung“ und bei Vorhandensein eines leeren Bandes zwischen Potentialschwelle und oberstem vollbesetzten Band durch quantenhaften Übergang in dieses. Beim ersten dieser Prozesse ist die Lage der Potentialschwelle

¹⁾ N. F. Mott, Proc. Cambr. Phil. Soc. 34, 568, 1938.

von größter Bedeutung, beim letzten ist stets eine große Absorption zu erwarten. Hierauf haben auch Bruining und de Boer¹⁾ hingewiesen.

f) *Die hohe Ausbeute im Gegensatz zu Metallen.* In Metallen, die eine große Zahl „freier“ Elektronen besitzen, gibt das Primärelektron einen beachtlichen Bruchteil seiner Energie in rein thermischen Stößen mit „freien“ Elektronen ab. In Isolatoren ist dies nicht möglich, die Elektronen befinden sich dort in nahezu vollbesetzten Energiebändern, so daß sie wegen des Pauli-Prinzips nur in höhere, nahezu leere Bänder gehoben werden können. Bei guten Sekundäremissionsschichten liegt die Potentialschwelle nahe dem unteren Rand des tiefsten nahezu leeren Energiebandes, so daß, besonders im Hinblick auf die Verteilung der Energieniveaus, innerhalb dieses Leitungsbandes nur verhältnismäßig wenige besetzbare Niveaus unterhalb der Potentialschwelle liegen. Fast alle Stoßprozesse führen deshalb zur Bildung von Sekundärelektronen.

Aber auch bezüglich der Absorption der Sekundärelektronen bestehen große Unterschiede zwischen Metall und guter Sekundäremissionsschicht. In Metallen geben die bei hoher Primärenergie sicher ebenfalls zahlreich gebildeten Sekundärelektronen dauernd von ihrer Energie durch thermische Stöße mit freien Elektronen ab, so daß sie meist vor Erreichen der Oberfläche unter die Potentialschwelle sinken. In guten Sekundäremissionsschichten dagegen befinden sich nur wenige Elektronen im Leitungsband, so daß thermische Stöße der Sekundärelektronen viel seltener sind. Die anderen Stöße aber geben, wie bei der Absorption der Primärelektronen bemerkt wurde, selbst wieder eine hohe Ausbeute an Sekundärelektronen oder in diesem Falle „Tertiärelektronen“.

9. Zusammenfassung.

1. Es wurde ein zusammenhängendes Bild über die Vorgänge bei der Sekundärelektronenemission von Isolatoren bzw. Halbleitern vorgeschlagen.

2. Auf Grund dieses Bildes wurde eine Emissions- bzw. Ausbeuteformel abgeleitet.

3. Diese Formel gibt in allen untersuchten Fällen die Ausbeutekurve zwischen etwa 50 und 900 Volt qualitativ richtig wieder, desgleichen die Verhältnisse bei schrägem Einfall der Primärelektronen sowie die Unabhängigkeit der Ausbeute von der Zahl der Primärelektronen.

4. Es wurden die Veränderungen der Ausbeutekurve und einiger Materialkonstanten diskutiert, die bei Erhitzung von Alkalihalogeniden

¹⁾ H. Bruining u. J. H. de Boer, Physica 6, 834, 1939.

in Cs-Dampf auftreten. Theorie und Beobachtung stimmen auch hier qualitativ überein.

5. Mittels gemessener Feinstrukturkurven der Ausbeute bei kleinen Primärenergien wurde die Größe der Stoßenergie bei der Bildung von Sekundärelektronen bestimmt. Sie ergab sich, wie zu erwarten, stets kleiner als die aus den Ausbeutekurven mittels der Ausbeuteformel errechneten Energiewerte, die einschließlich von Energieverlusten im Mittel auf ein gebildetes Sekundärelektron entfallen.

6. Es wurde gezeigt, daß als Ursprungsort der Sekundärelektronen das oberste vollbesetzte Energieband angenommen werden muß.

7. An Hand der Ergebnisse und theoretischer Überlegungen wurden der Einfluß der Potentialschwelle an der Oberfläche, ferner der Einfluß atomarer Störstellen und die Absorptionsverhältnisse der Primär- und der Sekundärelektronen dargelegt.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden.)

Neue Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung der Glimmentladung.

I. Die primäre Verdampfung des Cu.

Von A. Güntherschulze, Dresden.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1941.)

Die Überlegung, daß bei einer Hohlkathode einer Glimmentladung in der Zeiteinheit auf jedes cm^2 ebenso viele Metallatome wieder auftreten wie von ihm verdampfen und daß ebenso viele auf eine in die Hohlkathode hineingebrachte Auffangfläche auftreten, sofern die Auffangfläche sehr klein gegenüber der Kathodenfläche ist, führt zur Messung der primären Verdampfung des Cu in den Edelgasen He, Ne, Ar und H_2 bei Kathodenfällen bis 480 Volt.

I. Einführung.

Die Kathodenzerstäubung der Glimmentladung ist seit 88 Jahren bekannt. Man sollte meinen, daß sie längst exakt durchgemessen wäre. Arbeitet man jedoch die Literatur durch, so ergibt sich die erstaunliche Tatsache, daß zwar in zahlreichen Arbeiten an der Kathodenzerstäubung herumgemessen ist, aber exakte Werte überhaupt noch nicht festgestellt sind, ja mit wenigen Ausnahmen von den Forschern überhaupt nicht erkannt worden ist, wie exakte Werte erhalten werden können, wobei ich einen Teil meiner eigenen früheren Arbeiten nicht ausnehme. Deshalb ist in der vorliegenden Arbeit erstmalig der Versuch unternommen, mit der Messung exakter Werte zu beginnen.

Aus den bisherigen Untersuchungen läßt sich vielleicht mit der nötigen Vorsicht folgende Arbeitshypothese gewinnen: Die Kathodenzerstäubung der Glimmentladung setzt sich aus einem Verdampfungs- und einem Diffusionsvorgang zusammen. Infolge des Aufpralles im Fallraum stark beschleunigter Ionen, Atome, Moleküle auf die Kathode verlassen Teilchen der Kathode deren Oberfläche mit Geschwindigkeiten, die anscheinend beträchtlich größer sind, als der Temperatur der Kathode entspricht. Diese Teilchen sind anscheinend im wesentlichen einzelne Atome, ob und in welchem Umfange daneben auch Gruppen von zwei oder mehreren zu-

sammenhängenden Atomen die Kathode verlassen, steht noch nicht fest. Durch Zusammenstöße mit den Gasatomen wird die Geschwindigkeit der Teilchen abgebremst. Inwieweit sich dabei auch chemische Reaktionen abspielen, ist zu untersuchen. Von derjenigen Stelle aus, an welcher die Geschwindigkeit auf die mittlere der Gasatome gesunken ist, unterliegen die verdampften Teilchen den Diffusionsgesetzen und diffundieren teils zur Kathode zurück, teils zu irgendwelchen Auffangflächen. Der Kürze halber seien die Teilchen im folgenden zunächst einmal als Atome bezeichnet.

Ist die Auffangfläche eine der Kathode parallele Ebene, so läßt sich der für jedes Atom verschiedene Abstand von der Kathode, in welchem seine Diffusion beginnt, durch eine Nullfläche für alle Atome ersetzen, die dadurch definiert ist, daß sie die beobachtete Verteilung der Atome zwischen Kathode und Auffangfläche ergibt, wenn angenommen wird, daß sämtliche Atome von dieser Nullfläche aus ihre Diffusion beginnen.

Weiter entsteht noch die Frage, worauf denn die zerstäubte Menge zu beziehen ist. Bisher ist sie stets auf die Glimmstromstärke i bezogen, obwohl sich die meisten Forscher darüber klar waren, daß das falsch ist, weil derjenige Bruchteil von i , der aus Elektronen gebildet wird, die die Kathode verlassen, zur Zerstäubung nichts beiträgt. Er war aber früher nicht bekannt. Zerstäubend kann nur der von positiven Ionen getragene Bruchteil i_+ wirken. Ich habe ihn in den letzten Jahren zusammen mit meinen Mitarbeitern¹⁾ aus kalorimetrischen Messungen abgeleitet. Werden im Fallraum $u \cdot i = W$ Watt zugeführt, und eine Energieabgabe W_1 an der Kathode gemessen, so ergibt sich $W_1/W = \gamma$ als Faktor, mit welchem die gemessene Energie $u \cdot i$ zu multiplizieren ist, um die an die Kathode abgegebene Energie zu erhalten. Man kann dann $\frac{i}{1+\gamma}$ als i_+ bezeichnen und als Strom positiver Ionen ansehen. Es ist aber für den vorliegenden Fall nicht nötig. Es stecken immerhin Annahmen darin. Ich möchte statt dessen ohne irgendwelche Annahmen die zerstäubte Menge auf die unmittelbar energetisch gemessene Größe $\frac{i}{1+\gamma}$ beziehen, ohne die Messungen mit einer Hypothese zu belasten, auf welche Weise diese Energieabgabe an die Kathode zustande kommt. Denn da die atomare Verdampfung der Kathodenzerstäubung ein energetischer Vorgang ist, scheint es mir richtig, sie auf die Energieabgabe an die Kathode zu beziehen. Wenn also im folgenden von i_+ die Rede ist, so ist das nur ein kurzes Symbol für die gemessene Größe $\frac{i}{1+\gamma}$.

¹⁾ ZS. f. Phys. 107, 730, 1937; 108, 780; 109, 121; 111, 208, 1938.

II. Die zu messenden Größen der Kathodenzerstäubung der Glimmentladung.

Hiernach sind zu messen:

1. Die je Ampsec $\left(\frac{i \cdot t}{1 + \gamma}\right)$ primär verdampfende Atomzahl N_p in Abhängigkeit vom Kathodenfall, Kathodenmaterial, Oberflächenbeschaffenheit der Kathode, Gasart.

Die Messung dieser Größe ist bisher noch niemals versucht worden.

2. Der Abstand der Nullfläche von der Kathode oder, was auf dasselbe hinausläuft, die auf 1 cm² Auffangfläche je Ampsec $i_+ t = \left(\frac{i \cdot t}{1 + \gamma}\right)$ diffundierende Atommenge N_d in Abhängigkeit vom Kathodenfall, Kathodenmaterial, Oberflächenbeschaffenheit der Kathode, Gasart, Gasdichte und Flächenabstand.

Offenbar ergeben sich hier nur dann allgemeingültige definierte Werte, wenn die Durchmesser von Kathode und Auffangfläche im Vergleich zu ihrem Abstand so groß sind, daß Randwirkungen vernachlässigt werden können und die Diffusionsströmung als Strömung zwischen zwei unendlichen Ebenen angesehen werden kann.

Auch die Messung dieser Größe N_d ist bisher noch niemals versucht worden, und wir werden sehen, wie außerordentlich schwierig sie ist.

3. Statt dieser beiden Größen ist exakt gemessen worden, wie viel Atome verdampfen, wenn der Gasdruck so gering gemacht wird, daß die verdampfenden Atome auf ihrem Wege zur Auffangfläche keine sie zur Kathode zurücklenkenden Zusammenstöße erleiden, so daß sie sämtlich zur Auffangfläche gelangen. Offenbar erleiden dann auch die auf die Kathode zufliegenden positiven Ionen keine Zusammenstöße mehr. Folglich liegt keine Glimmentladung mehr vor.

Zwei Verfahren sind hier bisher benutzt worden. Güntherschulze und Meier ¹⁾ sogen mittels einer Langmuir-Zone die benötigten positiven Ionen aus einer stromstarken Glühkathodenentladung bei sehr geringem Gasdruck heraus. Penning und Moubis ²⁾ sowie Winter ³⁾, ohne Kenntnis der Arbeit von Penning, verwendeten ein Magnetfeld längs der Achse einer Zylinderkathode, das ihnen ebenfalls erlaubte, den Druck soweit zu verringern, daß die noch vorkommenden Zusammenstöße der verdampfenden Atome mit den Gasmolekülen vernachlässigt werden können. In beiden Fällen durchlaufen, wie erwähnt, praktisch sämtliche positiven Ionen den gesamten Kathodenfall ohne Zusammenstöße, treffen

¹⁾ A. Güntherschulze u. K. Meier, ZS. f. Phys. **62**, 607, 1930; **71**, 279, 1931. — ²⁾ F. M. Penning and J. H. A. Moubis, Proc. Amsterdam **43**, 41, 1940. — ³⁾ A. Winter, Dissertation Dresden 1940.

also mit der vollen Kathodenfallenergie auf die Kathode auf, was bei der Glimmentladung keineswegs der Fall ist. Ferner ändert sich auch γ , wenn der Gasdruck sehr stark verringert wird, weil sich die Gasbeladung der Kathode ändert.

Infolgedessen sind die so erhaltenen Werte zwar definiert, interessant und wichtig, dürfen aber nicht als Glimmentladungswerte angesehen und nicht mit den Glimmentladungs-Diffusionswerten N_d nach 2. kombiniert werden.

Im übrigen bildet die erwähnte Arbeit von Penning und Moubis eine rühmliche Ausnahme unter den unzulänglichen Veröffentlichungen über Kathodenzerstäubung. In ihr ist wohl zum ersten Male völlig klar auseinandergesetzt, worauf es bei der Kathodenzerstäubung ankommt.

III. Die Messung von N_p .

Es entsteht also die Frage, wie die primär von der Kathode verdampfende Atommenge gemessen werden kann, ohne die Glimmentladung aufzugeben. Die Auffangfläche der Kathode soweit zu nähern, daß keine

Zusammenstöße mehr stattfinden, ist völlig unmöglich. Die Auffangfläche kann höchstens bis in die Mitte des negativen Glimmlichtes herangeschoben werden, und auch das ist schon sehr bedenklich. Nach vielen stets schnell wieder verworfenen Plänen ergab sich folgende Überlegung: Wenn die Kathode einen hinreichend geschlossenen Hohlraum bildet, so müssen auf jedes cm^2 der Kathode in der Zeiteinheit genau so viele Atome rückdiffundieren, wie von ihr verdampfen. Dazu stellt sich im Hohlraum ein ganz bestimmter Partialdruck p_M des verdampfenden Metalles ein. Wird jetzt in den Hohlraum eine Auffangfläche gebracht, deren Abmessungen sehr klein gegen die Kathodenfläche sind, so treffen auf ein cm^2 dieser Auffangfläche in der Zeiteinheit genau so viele Atome wie auf die Kathode, also genau so viel, wie primär von der Kathode verdampfen. Durch Wägung dieser Menge erhält man also unmittelbar die primäre Verdampfung.

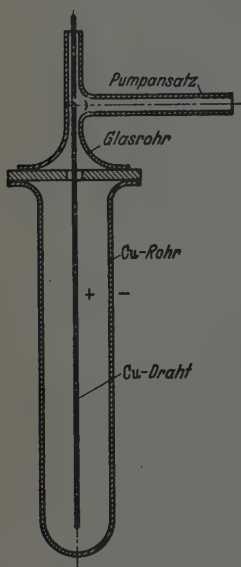


Fig. 1.
Versuchsgefäß.

Fig. 1 zeigt die Durchführung dieses Gedankens. Auf ein Kupferrohr von 2,5 cm lichter Weite und 22 cm Länge ist oben eine Kupferplatte aufgelötet, die eine 0,4 cm weite kreisförmige Öffnung hat. Durch diese Öffnung wurde ein Cu-Draht von 2 mm Durchmesser eingeführt, der zugleich als Anode und als Auffangfläche diente. Der Kupferzylinder befand sich in Eiswasser. Die wirksame Auffangfläche des Kupferdrahtes betrug 12,0 cm². Gegen die Anordnung lassen sich folgende zwei Einwände machen:

1. Sobald bei einer Hohlraumentladung die einander gegenüberstehenden Entladungsteile sich gegenseitig beeinflussen, ist die Dicke des Fallraumes geringer als bei einer gewöhnlichen Glimmentladung¹⁾, und zwar um so geringer, je größer die Stromdichte gewählt wird. Dadurch ändern sich die Aufprallverhältnisse. Diesem Einwand kann man dadurch begegnen, daß man die Zerstäubung bei gegebenem Kathodenfall in Abhängigkeit von der Stromdichte untersucht und auf die Stromdichte der gewöhnlichen Glimmentladung interpoliert. Ferner dadurch, daß man mit geringen Kathodenfällen arbeitet, bei denen die gegenseitige Beeinflussung noch gering ist.

2. Der zweite Einwand ist wesentlich bedenklicher. Bei den bisherigen Überlegungen war stillschweigend angenommen, daß die Kathodenoberfläche



Fig. 2.

eine Ebene ist. Da es sich um atomare Vorgänge handelt, bedeutet das in diesem Falle eine für atomare Dimensionen ebene Oberfläche. Die gibt es aber nicht. Um die Folgen zu überprüfen, sei angenommen, die makroskopisch ebene Oberfläche bestehe aus lauter nebeneinanderliegenden Furchen vom Profil der Fig. 2 mit einem Öffnungswinkel β . Dann wird derjenige Bruchteil der vom Punkt A verdampfenden Atome, der innerhalb des Winkels α wegfliegt, auf die gegenüberliegende Wand gelangen, also nicht in den Raum verdampfen. Seeliger und Sommermeyer²⁾ haben gezeigt, daß die Verdampfung der Kathodenzerstäubung dem Kosinusetz folgt. Wird dieses zugrunde gelegt, so läßt sich berechnen, welcher Bruchteil der verdampfenden Atome auf die gegenüberliegende Fläche gerät und dadurch für die Verdampfung ausfällt. Die in den Raum gelangende Menge wird zugleich mit dem Winkel β Null.

¹⁾ A. Güntherschulze, ZS. f. techn. Phys. 11, 49, 1930. — ²⁾ R. Seeliger u. K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. 93, 692, 1935.

Dem Einwand, daß niemand so töricht sein wird, die Kathodenoberfläche mit derartigen Furchen zu versehen, muß leider mit der Feststellung begegnet werden, daß die Kathodenzerstäubung selbst sehr bald zwar nicht solche Furchen, aber stattdessen lauter submikroskopische Kegel aufwirft, die alle mit gleichem spitzen Winkel β unmittelbar nebeneinanderstehend die ganze Oberfläche bedecken.

Hierdurch ergibt sich ein unangenehmes Dilemma. Man könnte daran denken, die Kathodenoberfläche möglichst gut zu polieren und die Kathodenzerstäubung zu messen, ehe die Kegelbildung merklich geworden ist. Alle Forscher sind sich aber darüber einig, daß die volle Kathodenzerstäubung erst einige Zeit nach dem Einschalten einsetzt, teils weil vorhandene Deckschichten erst weggetrommelt werden müssen, teils aus anderen noch nicht geklärten Gründen. Also darf entweder mit der Messung erst begonnen werden, nachdem einige Zeit eingeschaltet war, oder sie muß solange ausgedehnt werden, daß die Anlaufzeit keine Rolle mehr spielt. Unter diesen Umständen ist es schon das beste, stets mit der Oberflächenbeschaffenheit zu arbeiten, die sich durch die Kathodenzerstäubung selbst herstellt. Das ist in der vorliegenden Arbeit geschehen.

Hiernach sind die gemessenen Werte nicht die der primären Verdampfung, sondern ihr gegenüber um so kleiner, je kleiner der Winkel β ist. Da dieser sich jedoch messen läßt, kann die wahre Verdampfung berechnet werden. Nähere Einzelheiten werden in einer besonderen Veröffentlichung gegeben werden, die diese sehr seltsame Erscheinung ausführlich behandeln wird.

Leider ist das Hohlraumverfahren für größere Kathodenfälle nicht geeignet. Es lassen sich zwar durch genügend geringen Gasdruck Kathodenfälle von 1000 Volt und mehr erreichen, aber in diesem Gebiet steigt der Kathodenfall mit abnehmender Gasdichte schroff an, oder die Stromdichte nimmt bei konstantem Kathodenfall mit abnehmender Gasdichte schroff ab.

Da es nun nicht möglich ist, in einem längeren Rohr überall die gleiche Temperatur zu haben, wird auch die Gasdichte und damit die Stromdichte im Rohr ungleich. Dann wird aber sogleich das Verfahren falsch.

Es wurden deshalb zunächst einmal die Versuche nur bis zu einem Kathodenfall von 480 Volt durchgeführt.

Die Versuche ergaben, daß bei dem zunächst allein untersuchten Kupfer N_p mit zunehmender Stromdichte bei allen untersuchten Gasen He, Ne, Ar, H_2 ein wenig abnimmt. In Fig. 3 und 4 ist für eine Stromdichte von 75 mA (Stromdichte $0,41 \text{ mA/cm}^2$) N_p in Abhängigkeit vom Kathodenfall aufgetragen.

Innerhalb des nicht sehr weiten Bereichs verlaufen die Kurven geradlinig und für He und H₂ einerseits, Ne und Ar andererseits identisch. Sie lassen sich also durch die einfache Formel darstellen:

$$N_p = C (U - U_0),$$

wobei U_0 derjenige Kathodenfall ist, bei welchem die verlängerte Gerade die Nulllinie schneidet, womit jedoch nicht behauptet werden soll, daß in

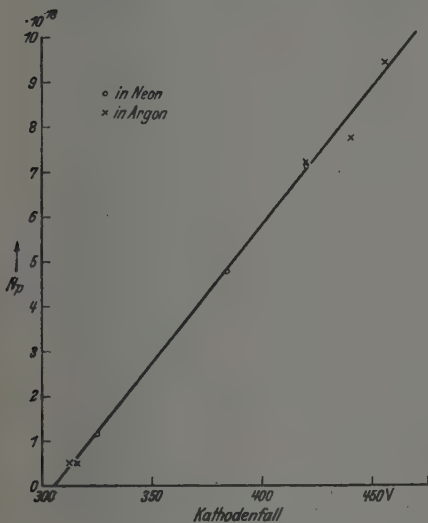


Fig. 3.

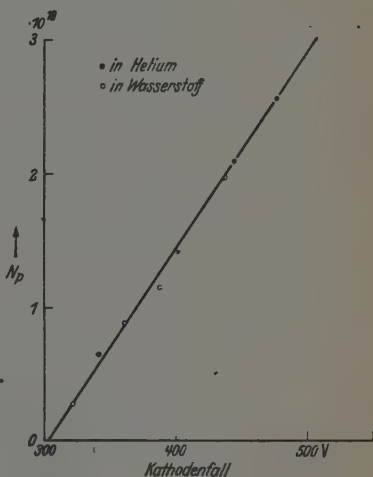


Fig. 4.

Wirklichkeit bei diesem Kathodenfall die Kathodenzerstäubung völlig Null wird. Es ergibt sich dann für Cu und die Stromdichte 0,41 mA/cm²:

Tabelle 1.

Gas	U_0	C	Gas	U_0	C
He	303 Volt	$1,48 \cdot 10^{16}$ Atome	Ar	305 Volt	$6,18 \cdot 10^{16}$ Atome
Ne	305 Volt	$6,18 \cdot 10^{16}$ Atome	H ₂	303 Volt	$1,48 \cdot 10^{16}$ Atome

Dabei gilt C für eine Ampsec von $i_+ = \frac{i}{1+\gamma}$.

Penning und Moubis geben an, daß nach ihren Versuchen bei 500 Volt von Cu in Argon 1,7 $(1 + \gamma)$ Atome pro positives Ion primär verdampft

werden. Nach unseren Messungen für Cu in Argon ist bei 500 Volt $1 + \gamma = 1,137$. Zum Vergleich mit den Werten der Tabelle 1 ist diese Zahl zunächst mit der Zahl der Elektronen eines Coulomb zu multiplizieren. Das gibt $1,7 \cdot 1,137 \cdot 6,29 \cdot 10^{18} = 12,2 \cdot 10^{18}$, während die Ausrechnung für 500 Volt nach Tabelle 1 den Wert $12,0 \cdot 10^{18}$ ergibt.

Penning und Moubis geben als möglichen Fehler ihres Ergebnisses $\pm 25\%$ an. In Anbetracht dieser Tatsache und der eingangs erwähnten grundsätzlichen Verschiedenheit des Aufprallmechanismus ist die erstaunliche Übereinstimmung beider Werte wohl eine zufällige.

IV. Die Messung von N_d .

Es bestand der Plan, weiter N_d zu messen und durch Kombination der N_p - und N_d -Werte, wenn möglich, die Diffusionskonstanten der Metallatome in den verschiedenen Gasen zu ermitteln. Je eifriger diese Messungen versucht wurden, um so mehr häuften sich jedoch die Schwierigkeiten. Immer neue Sonderuntersuchungen wurden nötig. Das führte zu dem Entschluß, erst einmal diese Arbeit zu veröffentlichen und im Anschluß daran durch eine Anzahl Sonderuntersuchungen zunächst den Weg zur Messung von N_d freizulegen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Mitteln, der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A. G., Höllringelskreuth bei München, für die großzügige Überlassung von Edelgasen.

Berechnung mehrerer Terme der Na- und K-Atome und des Grundtermes der Al^+ - und Al^{++} -Ionen.

Von B. Kozma und A. Kónya in Kolozsvár (Ungarn).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1941.)

Es werden mit der von P. Gombás entwickelten Näherungsmethode¹⁾ die 3 S -, 4 S -, 3 P -, 4 P -, 3 D -Terme des Na-Atoms, die 4 S -, 4 P -, 3 D -, 4 F -, 5 G -Terme des K-Atoms und der Grundterm der Al^+ - und Al^{++} -Ionen mit den entsprechenden Eigenfunktionen berechnet. Die Resultate, welche mit den empirischen gut übereinstimmen, werden diskutiert.

Es wird die von P. Gombás zur Bestimmung der Terme und Eigenfunktionen entwickelte Näherungsmethode¹⁾ auf die Atome und Ionen Na, K, Al^+ und Al^{++} angewendet. Bezüglich der Methode verweisen wir auf die Arbeit von P. Gombás und besprechen hier nur die Anwendung auf die genannten Atome und Ionen.

Im Falle von z Valenzelektronen erhält man die Energie der Valenzelektronen nach Gombás folgendermaßen:

$$E = -\frac{1}{2} \varepsilon^2 a_{\text{H}} \int \psi^* \sum_{i=1}^z \Delta_i \psi d\tau - \int \sum_{i=1}^z \psi^* [\chi(r_i) + \varphi_i(r_i)] \varepsilon \psi d\tau + \int \psi^* \sum_{i>j} \frac{\varepsilon^2}{r_{ij}} \psi d\tau. \quad (1)$$

Hier bedeutet ψ die Eigenfunktion der Valenzelektronen im betreffenden Quantenzustand, $\chi(r_i) + \varphi_i(r_i)$ das auf das i -te Valenzelektron wirkende modifizierte Potential des Rumpfes, und zwar ist $\chi(r_i)$ das auf das i -te Valenzelektron wirkende elektrostatische Potential des Rumpfes und $\varphi_i(r_i)$ ein Zusatzpotential, das eine Folge des Pauli-Prinzips darstellt und für welches man folgenden Ausdruck erhält

$$\left. \begin{aligned} \varphi_i(r_i) &= -\frac{1}{\varepsilon} c \{ [\nu(r_i)]^{2/3} - [\nu_i(r_i)]^{2/3} \}, \\ c &= \frac{1}{2} \cdot (3\pi)^{2/3} \varepsilon^2 a_{\text{H}}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Hier bedeutet ν die Dichte aller Rumpfelektronen, während ν_i sich folgendermaßen ergibt: Wenn das i -te Valenzelektron sich in einem s, p, d, \dots -

¹⁾ Vgl. die gleichzeitig erscheinende Arbeit von P. Gombás in der ZS. f. Phys. 118, 164, 1941.

Quantenzustand befindet, so ist ν_i die wellenmechanische Dichte derjenigen Rumpfelektronen, deren Energie bzw. kleiner ist als die Energie des 1 s, 2 p, 3 d, . . . -Quantenzustandes. Δ_i bedeutet den Laplaceschen Operator, in den Koordinaten des i -ten Valenzelektrons ausgedrückt, und $d\tau$ das Volumenelement des Konfigurationsraumes. Zu integrieren ist über den ganzen Konfigurationsraum, da es sich hier um freie Atome handelt. r_i ist die Entfernung des i -ten Valenzelektrons vom Kern und r_{ij} die gegenseitige Entfernung des i -ten und j -ten Valenzelektrons voneinander. e bezeichnet die positive Elementarladung und a_H den ersten Bohrschen Hydrogenradius.

Die Eigenfunktion ψ bestimmen wir mit dem Variationsverfahren aus dem Energieausdruck (1). Die Eigenfunktion ψ der Valenzelektronen setzen wir aus den Eigenfunktionen der einzelnen Valenzelektronen zusammen und wir machen für das i -te Valenzelektron, welches sich in dem durch die Quantenzahlen n, l, m bestimmten Quantenzustand¹⁾ befindet, den Ansatz

$$\psi_\sigma = R_{nl}(r_i) Y_l^m(\vartheta_i, \omega_i), \quad (3)$$

wo $r_i, \vartheta_i, \omega_i$ die drei räumlichen Polarkoordinaten des i -ten Valenzelektrons bezeichnen. σ steht hier für die drei Quantenzahlen n, l, m . Y_l^m ist die Kugelfunktion l -ter Ordnung. Es ist zweckmäßig, R_{nl} und Y_l^m folgendermaßen zu normieren:

$$\int_0^\infty |R_{nl}(r_i)|^2 r_i^2 dr_i = 1, \quad (4)$$

$$\int_{\vartheta_i=0}^\pi \int_{\omega_i=0}^{2\pi} |Y_l^m(\vartheta_i, \omega_i)|^2 \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\omega_i = 1. \quad (5)$$

Dann wird

$$Y_l^m = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!} \cdot \frac{2l+1}{4\pi}} \cdot P_l^m(\cos \vartheta_i) \cdot e^{im\omega_i}, \quad (6)$$

wo P_l^m die unnormierte zugeordnete Kugelfunktion bezeichnet.

Für $R_{nl}(r_i)$ machen wir nach Gombás (l. c.) folgenden Ansatz:

$$R_{nl}(r_i) = A \cdot e^{-\lambda r_i} \cdot r_i^k \cdot \left(1 + \sum_{s=1}^{\gamma} a_s r_i^s\right), \quad (7)$$

¹⁾ n, l, m bedeuten, wie üblich, bzw. die Hauptquantenzahl, die Nebenquantenzahl und die magnetische Quantenzahl. m ist für das Folgende nicht von Bedeutung, da wir keinerlei äußere magnetische Felder in Betracht ziehen.

wo A einen Normierungsfaktor bezeichnet, welcher aus (4) zu bestimmen ist. λ , k und die a_s sind frei verfügbare Parameter. Die radiale Eigenfunktion der angeregten Valenzelektronenzustände hat auf die tieferliegenden und zu gleichem l gehörenden Valenzelektronenzustände orthogonal zu sein, es müssen also Zusammenhänge der Form

$$\int_0^{\infty} R_{n_i l}(r) R_{n_j l}(r) r^2 dr = 0 \quad (8)$$

bestehen, wo n_i und n_j die Hauptquantenzahlen der entsprechenden Quantenzustände bezeichnen. Auf die radialen Eigenfunktionen der Rumpfelektronen aber, welche Quantenzustände mit derselben Nebenquantenzahl l besetzen, hat R_{n_i} zufolge der Berücksichtigung des Zusatzpotentials φ_i nicht orthogonal zu sein. Die Parameter λ , k , a_1, \dots, a_γ sind also für die angeregten Zustände nicht alle unabhängig voneinander. Die unabhängigen Parameter sind als Variationsparameter zu betrachten und aus der Minimumsforderung der Energie zu bestimmen.

Das elektrostatische Potential $\chi(r_i)$ des Rumpfes und das Potential $\varphi_i(r_i)$ berechnen wir aus den Tabellen von Hartree oder aus den Tabellen von Fock. Da man aber aus diesen für das nicht-Coulombsche elektrostatische Potential $\chi(r_i) - \frac{ze}{r_i}$ und für das Potential $\varphi_i(r_i)$ keine analytischen Ausdrücke, sondern nur numerische Werte, also Tabellen erhält, verfahren wir folgendermaßen. Wir approximieren die aus den Hartreeschen oder Fockschen Tabellen berechneten Funktionen

$$\chi(r_i) - \frac{ze}{r_i} - \frac{1}{\epsilon} c [v(r_i)]^{2/3}, \quad \frac{1}{\epsilon} c \cdot [v_i(r_i)]^{2/3} \quad \text{und} \quad \chi(r_i) - \frac{ze}{r_i}$$

durch möglichst einfache analytische Ausdrücke, für welche man die Integration in (1) durchführen kann, und zwar approximieren wir

$$-\left\{ \chi(r_i) - \frac{ze}{r_i} - \frac{1}{\epsilon} c [v(r_i)]^{2/3} \right\} \quad \text{durch} \quad h(r_i) = \alpha_h \epsilon \left(\frac{r_i}{a_H} \right)^{\tau_h} \cdot e^{-\omega_h \cdot \frac{r_i}{a_H}},$$

$$\frac{1}{\epsilon} c \cdot [v_i(r_i)]^{2/3} \quad \text{durch} \quad f(r_i) = \alpha_f \epsilon \left(\frac{r_i}{a_H} \right)^{\tau_f} \cdot e^{-\omega_f \cdot \frac{r_i}{a_H}},$$

$$\chi(r_i) - \frac{ze}{r_i} \quad \text{durch} \quad g(r_i) = \alpha_g \epsilon \left(\frac{r_i}{a_H} \right)^{\tau_g} \cdot e^{-\omega_g \cdot \frac{r_i}{a_H}}.$$

α_j , τ_j , ω_j ($j = h, f, g$) sind Konstanten, die aus der Forderung bestimmt werden, daß h , f und g die entsprechenden tabellierten Funktionen in den

äußeren Gebieten des Rumpfes (von $r_i \cong 1 a_H$ an) möglichst gut approximieren und im Inneren des Rumpfes einen guten Mittelwert geben¹⁾.

Wir befassen uns zunächst mit den Atomen Na, K und dem Ion Al^{++} , die alle 1 Valenzelektron besitzen und gehen dann zum Zweielektronenproblem Al^+ über.

1. Ein Valenzelektron. Die Atome Na, K und das Ion Al^{++} .

Im Falle eines Valenzelektrons wird der Energieausdruck (1) sehr einfach. Man erhält²⁾

$$E = -\frac{1}{2} \varepsilon^2 a_H \int \psi^* \Delta \psi d\tau - \int \psi^* [\chi(r) + \varphi(r)] \varepsilon \psi d\tau. \quad (9)$$

Das Na^+ -Ion wurde von Fock und Petrashen³⁾, das K^+ - und das Al^{3+} -Ion von Hartree⁴⁾ mit der Fockschen bzw. Hartreeschen Methode behandelt und wir benutzen für die Rumpfe im folgenden die Resultate dieser Autoren.

Für Na berechnen wir⁵⁾ die 3 S -, 4 S -, 3 P -, 4 P -, 3 D -Terme. Das Na^+ -Ion besitzt die Elektronenkonfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$ und wie aus den Fockschen Resultaten folgt, ist die Größenfolge der Energien der Quantenzustände der Rumpfelektronen die angegebene Reihenfolge. Für die S -Terme wird daher $\nu_1 = 0$, für die P -Terme ist ν_1 die von Fock bestimmte Dichte der beiden $1s$ und der beiden $2s$ -Elektronen. Für die D, F, \dots -Terme ist $\nu_1 = \nu$ also $\varphi = 0$.

Für Al^{++} wird nur der Grundterm, also der 3 S -Term bestimmt, für welchen wir $\nu_1 = 0$ zu setzen haben.

¹⁾ α_h wurde früher bei Gombás [ZS. f. Phys. 108, 509, 1938; Ann. d. Phys. (5) 35, 65, 1939; 36, 680, 1939] aus der Forderung

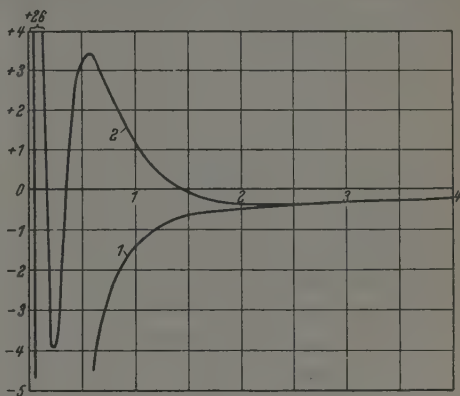
$$\int_0^\infty r^2 h(r) dr = \int_0^\infty \left(\chi - \frac{z\varepsilon}{r} - \frac{1}{\varepsilon} c v^{2/3} \right) r^2 dr$$

bestimmt, die Konstante α_g wurde in analoger Weise festgelegt. Diese Wahl dieser Konstanten erweist sich bei Metallen als zweckmäßig, ist aber hier, wo es sich um freie Atome handelt, nicht notwendig. Es sei noch kurz bemerkt, daß bei Gombás die Bezeichnung der Konstanten eine andere ist als hier. — ²⁾ Bei r und φ lassen wir den Index 1 weg. — ³⁾ V. Fock und M. J. Petrashen, Phys. ZS. d. Sowjetunion 6, 368, 1934. — ⁴⁾ K^+ : D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) 143, 506, 1934; Al^{3+} : ebenda 151, 99, 1935. — ⁵⁾ Die Methode wurde auf Na angewendet, da von Fock die Eigenfunktion mehrerer Valenzelektronenzustände mit der Fockschen Methode bestimmt wurde; wir können also die in der vorliegenden Arbeit berechneten Eigenfunktionen mit den Fockschen vergleichen, um die Güte der Approximation festzustellen.

Bei K berechnen wir die 4 *S*-, 4 *P*-, 3 *D*-, 4 *F*-, 5 *G*-Terme. Die Elektronenkonfiguration des K^+ -Ions ist $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6$, und aus den Hartreeschen Tabellen folgt, daß die Größenfolge der Energien der von den Rumpfelektronen besetzten Quantenzustände die angegebene Reihenfolge ist. Für einen *S*-Term hat man wieder $\nu_1 = 0$ zu setzen, für

Fig. 1.
Vergleich der potentiellen Energie des Valenzelektrons im elektrostatischen Potentialfeld χ und im modifizierten Potentialfeld $\chi + \varphi$ als Funktion von r für das Na-Atom im Falle eines *s*-Zustandes des Valenzelektrons.

1: $-\chi \cdot e$,
2: $-(\chi + \varphi) \cdot e$,
Abszisse: r in a_H -Einheiten,
Ordinate: $-\chi \cdot e$ und $-(\chi + \varphi) \cdot e$
in e^2/a_H -Einheiten.



einen *P*-Term ist ν_1 wieder die von Hartree bestimmte wellenmechanische Dichte der beiden 1*s*- und der beiden 2*s*-Rumpfelektronen. Für die *D*, *F*, *G*, ...-Terme wird $\nu_1 = \nu$, also $\varphi = 0$.

In Fig. 1 ist für einen *S*-Zustand des Na-Atoms die aus den Tabellen von Fock und Petrashen (l. c.) berechnete modifizierte potentielle Energie neben der elektrostatischen Energie des Valenzelektrons graphisch dargestellt, woraus man sieht, daß im Innern des Rumpfes (und besonders in der Umgebung des Kerns) der Unterschied zwischen $\chi + \varphi$ und χ sehr groß ist.

Die aus den Tabellen von Fock und Petrashen (l. c.) berechneten Potentiale $\chi - \frac{ze}{r} - \frac{1}{\epsilon} c \nu^{2/3}$, $\frac{1}{\epsilon} c \cdot \nu_1^{2/3}$ und $\chi - \frac{ze}{r}$ für Na^+ sind, mit r^2 multipliziert, in der Fig. 2 als Beispiel zusammen mit den entsprechenden analytischen Näherungsfunktionen $r^2 h$, $r^2 f$, $r^2 g$ eingezeichnet¹⁾. Die Parameterwerte der Näherungsfunktionen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

¹⁾ Die Funktionen $h(r)$ und $g(r)$ für K^+ sind in der Arbeit von P. Gombás (ZS. f. Phys. 108, 509, 1938) angegeben. Bezüglich $f(r)$ für K^+ vgl. man A. Kónya, Math. u. Naturwiss. Anzeiger d. ung. Akademie (Budapest), im Erscheinen. Für Al^{3+} ist $h(r)$ in der Arbeit von B. Kozma (Mat. és Fiz. Lapok, Budapest, im Erscheinen) zu finden.

Tabelle 1. Parameterwerte der Näherungsfunktionen $h(r)$, $f(r)$ und $g(r)$.

		Na ⁺	Al ³⁺	K ⁺
$h(r)$	α_h	57,72	144,8	7,449
	τ_h	0,8	1,0	1,0
	ω_h	3,25	4,32	1,80
$f(r)$	α_f	22,37	—	40,56
	τ_f	-0,1	—	-0,6
	ω_f	2,98	—	5,60
$g(r)$	α_g	18,92	—	28,50
	τ_g	-0,7	—	-0,5
	ω_g	3,80	—	2,50

Die radiale Eigenfunktion wurde für den 3 S-, 3 P-, 3 D-Term des Natriums, für den 3 S-Term des Al³⁺-Ions und für die Terme 4 S, 4 P, 3 D, 4 F, 5 G des Kaliums, deren radiale Eigenfunktionen keinerlei Orthogona-

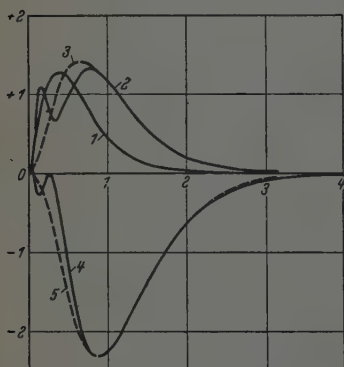


Fig. 2.

Die Funktionen

$r^2 \left(\chi - \frac{s}{r} \right)$, $r^2 \frac{1}{s} c v^{2/3}$, $r^2 \left[\chi - \frac{s}{r} - \frac{1}{s} c v^{2/3} \right]$
mit den entsprechenden Näherungsfunktionen
für Na⁺:

- 1: die Funktion $r^2 \left(\chi - \frac{s}{r} \right)$, die Näherungsfunktion $r^2 g(r)$ fällt mit dieser praktisch ganz zusammen,
 - 2: die Funktion $r^2 \frac{1}{s} c v^{2/3}$ im Falle eines P-Termes,
 - 3: die Näherungsfunktion $r^2 f(r)$,
 - 4: die Funktion $r^2 \left(\chi - \frac{s}{r} - \frac{1}{s} c v^{2/3} \right)$,
 - 5: die Näherungsfunktion $r^2 h(r)$.
- Abszisse: r in a_H -Einheiten,
Ordinate: die genannten Funktionen in a_H -Einheiten.

litätsbedingungen zu genügen haben, dem allgemeinen Ansatz (7) entsprechend in erster Näherung in folgender Form angesetzt:

$$R_{nl}(r) = A r^k e^{-\lambda r}. \quad (10)$$

Es wurden also die Parameter a_s gleich 0 gesetzt. Die Variationsparameter k und λ wurden aus der Minimumforderung der Energie bestimmt. Und zwar bestimmten wir zunächst bei verschiedenen k -Werten jeweils denjenigen λ -Wert, der E zum Minimum macht, und suchten dann aus diesen Energieminima das tiefste auf. Diesen Energiewert, welcher das Minimum von E darstellt, bezeichnen wir mit E_0 und die dazu gehörenden Parameterwerte mit k_0 und λ_0 .

Die radialen Eigenfunktionen der Terme $4S$, $4P$ des Natriums müssen je einer Orthogonalitätsbedingung der Form (8) genügen. Wenn wir also für diese radialen Eigenfunktionen in erster Näherung

$$R_{n1}(r) = A r^k e^{-\lambda r} (1 + a_1 r) \quad (11)$$

setzen, so erhält man aus der Orthogonalitätsforderung für den Parameter a_1 z. B. bei der Bestimmung des $4S$ -Terms des Natriums

$$a_1 = - \frac{\lambda_{3S} + \lambda}{k_{3S} + k + 3}, \quad (12)$$

wo wir statt der zum Minimum der Energie des $3S$ -Terms gehörenden Parameterwerte k_0 und λ_0 der besseren Unterscheidbarkeit halber die Bezeichnung k_{3S} bzw. λ_{3S} einführen. Zur Bestimmung dieser angeregten Terme muß man also die Eigenfunktionen der tieferen Valenzelektronenzustände, also die zum Minimum von E gehörenden Parameterwerte kennen. Die Zahl der unabhängigen Parameter ist also auch im Falle des Ansatzes (11) nur zwei, man kann daher E_0 , k_0 und λ_0 ebenso bestimmen wie im Falle des Ansatzes (10).

Die berechneten Energiewerte E_0 sind etwas höher zu erwarten als die entsprechenden empirischen Energiestufen, denn es wurden, worauf schon Gombás hinwies¹⁾, die Valenzelektronen von den Rumpfelektronen als unabhängig behandelt, es wurde also die Polarisation des Rumpfes vernachlässigt. Die aus dem Polarisierungseffekt resultierende Energie E_P kann man in unserem Falle annähernd mit der Formel

$$E_P = - \frac{1}{2} \alpha e^2 \int \psi^* \frac{1}{r^4} \psi d\tau \quad (13)$$

berechnen, wo α die Polarisierbarkeit des Rumpfes bezeichnet. Diese Formel kann aber nur für die höheren Terme angewendet werden, bei welchen das Valenzelektron nicht tief in den Rumpf eintaucht.

In der Tabelle 2 sind neben den Parameterwerten k_0 und λ_0 (λ_0 in $1/a_H$ -Einheiten) E_0 , E_P ²⁾, $E_0 + E_P$ und die empirischen Energiestufen³⁾ in eV-Einheiten angegeben. In der letzten Spalte sind die prozentualen Abweichungen der theoretischen Energiewerte von den empirischen angegeben.

¹⁾ Man vgl. die gleichzeitig erscheinende Arbeit von P. Gombás in dieser Zeitschrift. — ²⁾ Für die Polarisierbarkeit α benutzten wir die von L. Pauling angegebenen Werte im Proc. Roy. Soc. London (A) 114, 198, 1927. — ³⁾ Diese stammen aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Erg.-Bd. III, 2. Im Falle der Dublett-Terme haben wir den Mittelwert der Dublette angegeben.

Wir haben E_P auch für die S - und P -Terme angeführt, denn von Gombás wurde für den $4S$ -Term des Kaliums der Polarisierungseffekt genauer berechnet und der Betrag von E_P nur um rund 0,1 eV kleiner gefunden als der Betrag des Wertes, welcher aus der Formel (13) folgt. Die Formel (13) dürfte also wenigstens für Kalium auch für die tieferen Terme doch einigermaßen brauchbare Werte liefern.

Tabelle 2. Vergleich der berechneten Terme mit den empirischen für das Na- und K-Atom und für das Al^{++} -Ion.

		k_0	λ_0	E_0	$E_P^1)$	$E_0 + E_P$	Empirischer Termwert	%
Na	3 S	2,0	0,792	-4,6074	(-0,29)	-4,90	-5,12	4,3
	4 S	1,6	0,445	-1,8217	(-0,07)	-1,89	-1,9480	3,0
	3 P	1,6	0,534	-3,0227	(-0,14)	-3,16	-3,0360	4,1
	4 P	1,7	0,349	-1,3323	(-0,02)	-1,35	-1,3862	2,6
	3 D	2,0	0,334	-1,5051	-0,0092	-1,5143	-1,5222	0,5
K	4 S	1,7	0,577	-3,6959	(-0,70)	-4,40	-4,32	1,9
	4 P	2,2	0,521	-2,5656	(-0,18)	-2,75	-2,7270	0,8
	3 D	1,7	0,309	-1,5176	-0,0580	-1,5756	-1,6701	5,7
	4 F	3,0	0,250	-0,8463	-0,0030	-0,8493	-0,8529	0,4
	5 G	4,0	0,200	-0,5416	-0,0003	-0,5419	-0,5443	0,4
Al^{++}	3 S	2,0	1,530	-27,26	(-1,20)	-28,46	-28,31	0,5

Alle diese Energien wurden mit 2 unabhängigen Variationsparametern (k und λ) bestimmt. Bei Hinzunahme weiterer Parameter ändert sich E_0 praktisch nicht, so daß wir hier weitere Parameter nicht berücksichtigt haben.

2. Zwei Valenzelektronen. Das Ion Al^+ .

Wir gehen nun zur Berechnung des Grundterms des Al^+ -Ions über, das 2 Valenzelektronen besitzt. Man hat also für die Energie der Valenzelektronen in Formel (1) $z = 2$ zu setzen. Beim S -Singulett-Grundterm befinden sich beide Valenzelektronen im 3 s -Zustand, es ist also $v_1 = v_2 = 0$ und $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 = -\frac{1}{e} c \{ [\nu(r_1)]^{2/3} + [\nu(r_2)]^{2/3} \}$, wo ν die Dichte der Rumpfelektronen des Al^{3+} -Ions bezeichnet. Für die Eigenfunktion des Grundterms wurde in erster Näherung

$$\varphi = A^{1/2} r_1^k e^{-\lambda r_1} \cdot A^{1/2} r_2^k e^{-\lambda r_2} = A \cdot r_1^k r_2^k e^{-\lambda(r_1 + r_2)} \quad (14)$$

und in zweiter Näherung

$$\varphi = A r_1^k r_2^k e^{-\lambda(r_1 + r_2)} \cdot (1 + \kappa r_{12}) \quad (15)$$

¹⁾ Die E_P -Werte in Klammern können nur als rohe Schätzung betrachtet werden.

gesetzt, wo r_{12} den gegenseitigen Abstand der beiden Valenzelektronen und κ einen weiteren Variationsparameter bezeichnet. Die Rechnungen wurden auf dieselbe Weise durchgeführt wie beim Ca von Gombás¹⁾, und wir können bezüglich der Durchführung der Rechnungen auf diese Arbeit verweisen.

Die Resultate sind in der Tabelle 3 angegeben, die Einheiten sind dieselben wie in der Tabelle 2. In der zweiten Reihe stehen die Resultate der ersten Näherung ($\kappa = 0$), in der dritten die der zweiten Näherung, κ_0 ebenfalls in $1/a_H$ -Einheiten. κ_0 bedeutet denjenigen κ -Wert, der dem Minimum von E , also E_0 entspricht. In der letzten Spalte ist die prozentuale Abweichung der Energie E_0 von der empirischen angegeben.

Tabelle 3. Vergleich der berechneten Energie des Grundzustandes des Al^+ -Ions mit der empirischen.

	k_0	λ_0	κ_0	E_0	Empirische Energie	%
1. Näherung	2,0	1,42	—	— 44,22	} — 47,04 {	6,0
2. Näherung	2,0	1,66	0,699	— 45,23		3,8

Die Berechnung der Polarisationsenergie im Falle zweier Valenzelektronen führt zu mathematischen Schwierigkeiten, so daß wir hier von der Berechnung von E_P absehen.

Die Energie des Singulett-S-Grundterms des Al^+ -Ions erhält man als Differenz der Energie des Grundzustandes des Al^+ -Ions und der Energie des Grundzustandes des Al^{++} -Ions. Für die Energie des Grundterms ergibt sich also

$$(E_0)_{Al^+} - (E_0)_{Al^{++}} = -45,23 \text{ eV} + 27,26 \text{ eV} = -17,97 \text{ eV},$$

während der empirische Wert $-18,73 \text{ eV}$ beträgt. Der Betrag des berechneten Wertes, in welchem die Polarisationsenergie nicht enthalten ist, ist also nur um rund 4% kleiner als der Betrag des empirischen Termwertes.

3. Diskussion der Resultate.

Die theoretischen Resultate kann man als sehr befriedigend betrachten. $|E_0|$, also der Betrag der Energie ohne der Polarisationsenergie E_P , ergibt sich durchweg kleiner als der Betrag der empirischen Energiestufen, und zwar ist die Differenz zwischen dem Betrag der empirischen Energie und $|E_0|$ für die tiefsten Terme die größte und wird für die höheren Terme sukzessive

¹⁾ ZS. f. Phys. 116, 184, 1940.

kleiner. Dies deutet darauf hin; daß die fehlende Energie die Polarisationsenergie ist, welche den gleichen Gang mit den Termen zeigt. Wenn man zu E_0 noch E_P hinzunimmt und die Energie $|E_0 + E_P|$ mit dem Betrag der

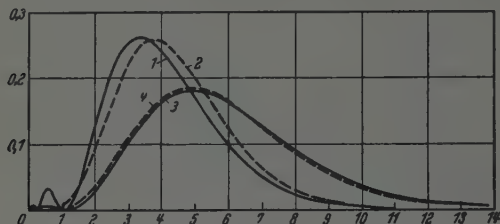


Fig. 3.

$r^2 \cdot R_n^2(r)$ für das Valenzelektron des Na-Atoms:

- 1: für den 3s-Quantenzustand nach Fock,
- 2: für den 3s-Quantenzustand hier bestimmt,
- 3: für den 3p-Quantenzustand nach Fock,
- 4: für den 3p-Quantenzustand hier bestimmt.

Abszisse: r in a_H -Einheiten.

Ordinate: $r^2 \cdot R_n^2(r)$ in $1/a_H$ -Einheiten.

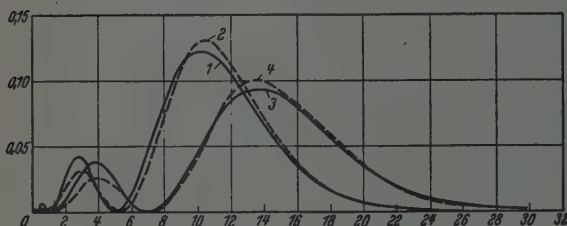


Fig. 4.

$r^2 \cdot R_n^2(r)$ für das Valenzelektron des Na-Atoms:

- 1: für den 4s-Quantenzustand nach Fock,
- 2: für den 4s-Quantenzustand hier bestimmt,
- 3: für den 4p-Quantenzustand nach Fock,
- 4: für den 4p-Quantenzustand hier bestimmt.

Abszisse: r in a_H -Einheiten.

Ordinate: $r^2 \cdot R_n^2(r)$ in $1/a_H$ -Einheiten.

empirischen vergleicht, findet man tatsächlich eine befriedigende Übereinstimmung. Man hat aber hierbei zu berücksichtigen, daß die Formel (13) für E_P für die tieferen Terme nur eine rohe Schätzung gibt.

Die höheren Terme gehen naturgemäß sukzessive in die Hydrogenerme über, wie dies auch daraus hervorgeht, daß für die hier bestimmten D, F, \dots -Terme das aus dem Pauli-Prinzip folgende Zusatzpotential verschwindet und für die F, G, \dots -Terme das nicht-Coulombsche elektro-

statische Potential, also das Eintauchen des Valenzelektrons in den Rumpf, und der Polarisierungseffekt nur eine unbedeutende Rolle spielen.

Bei dem Vergleich der berechneten Energie des Grundzustandes und des berechneten Grundterms des Al^+ -Ions mit den empirischen Werten ist zu beachten, daß die berechneten Werte ohne Berücksichtigung der Polarisationsenergie erhalten wurden. Bei Berücksichtigung der Polarisationsenergie würde sich der Unterschied zwischen den berechneten und empirischen Werten bedeutend verringern.

Die radialen Eigenfunktionen können wir für Na mit den von Fock und Petrashen bestimmten radialen Eigenfunktionen (l. c.) vergleichen. Wie aus den Fig. 3 und 4 zu sehen ist, stimmen die hier berechneten radialen Eigenfunktion-Quadrate des Natriums (mit r^2 multipliziert) mit den von Fock und Petrashen bestimmten entsprechenden Funktionen sehr gut überein.

Auf Grund der hier erhaltenen Resultate kann man erwarten, daß bei einer genaueren Berücksichtigung der Polarisierung des Atomrumpfes die Übereinstimmung der theoretischen Resultate mit den empirischen noch bedeutend verbessert wird.

Herrn Prof. Dr. P. Gombás möchten wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank für seine wertvollen Ratschläge aussprechen.

Kolozsvár (Ungarn), Institut für theoretische Physik der Universität, Juni 1941.

Über eine vereinfachte Formulierung der Besetzungsvorschrift der Quantenzustände von Atomen und deren Anwendung zur Bestimmung der Atomterme.

Von Paul Gombás in Kolozsvár (Ungarn).

(Eingegangen am 25. Juni 1941.)

Es wird der Teil der Besetzungsvorschrift, nach welchem die Valenzelektronen die von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände eines Atoms nicht besetzen können, von statistischen Betrachtungen ausgehend abgefaßt. Demnach wird von den Rumpfelektronen, die sich in vollbesetzten Quantenzuständen befinden, auf ein Valenzelektron eine nicht-klassische Abstoßungskraft ausgeübt, die im allgemeinen vom Quantenzustand des Valenzelektrons abhängt und welche die Valenzelektronen hindert, die von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände zu besetzen. Diese Kraft besitzt ein Potential, für das ein einfacher Ausdruck hergeleitet wird. Auf Grund dieser Formulierung des Besetzungsverbotes der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände des Atoms wird ein Näherungsverfahren zur Bestimmung der Terme und Eigenfunktionen der Valenzelektronen von Atomen und Ionen mit elektronenreichen, edelgasähnlichen Rümpfen entwickelt. Die bisher erhaltenen Resultate, von denen sich ein Teil in der gleichzeitig erscheinenden Arbeit von B. Kozma und A. Kónya befindet, geben eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung.

1. Einleitung.

Die theoretische Bestimmung der Terme von Atomen, abgesehen vom H- und He-Atom, führt bekanntlich zu Schwierigkeiten, welche vorwiegend mathematischer Natur sind. Die exakte Bestimmung der Terme und Eigenfunktionen gelang nur beim H-Atom, bei den anderen Atomen ist man auf Näherungsmethoden angewiesen. Unter den Näherungsmethoden ist in erster Linie die Variationsmethode zu nennen, welche zu sehr genauen Resultaten führt und die häufig zur Anwendung gelangte¹⁾. Eine sehr gute Näherung gibt weiterhin die Hartree-Methode²⁾ und besonders die Hartree-Fock-Methode³⁾. Die Anwendbarkeit des Variationsverfahrens hat jedoch

¹⁾ Eine Übersicht über die zahlreichen Anwendungen der Variationsmethode findet man z. B. bei H. Geiger-K. Scheel, Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/1, S. 353 u. 617. Berlin Springer, 1933. — ²⁾ D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89, 111, 1928; Proc. Roy. Soc. London (A) 141, 282, 1933. Die Resultate der Hartreeschen Methode wurden in einer Reihe von Arbeiten veröffentlicht, deren größter Teil in der Proc. Roy. Soc. London (A) erschien. — ³⁾ V. Fock, ZS. f. Phys. 61, 126, 1930; 62, 795, 1930; 75, 622, 1932; 81, 195, 1933; V. Fock u. M. J. Petrashen, Phys. ZS. d. Sowjetunion 6, 368, 1934; 8, 359, 1935; 8, 547, 1935.

Grenzen, welche durch die Orthogonalitätsforderung der zu den verschiedenen Quantenzuständen des Atoms gehörenden Eigenfunktionen bedingt sind. Im Falle eines elektronenreichen Atoms führt nämlich die Orthogonalisierung der Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen zu derart weitläufigen Rechnungen, daß das Verfahren praktisch unbrauchbar wird. Die Hartreesche und die Hartree-Focksche Methode erfordern äußerst ausgedehnte numerische Rechnungen, die nur mit entsprechenden Rechen- bzw. Integriermaschinen zweckmäßig durchgeführt werden können, wodurch die Anwendbarkeit auch dieser Methoden beträchtlich eingeschränkt wird. Weiterhin geben die Hartreesche und Hartree-Focksche Methoden für die Eigenfunktionen keinen analytischen Ausdruck, sondern nur numerische Werte, was in vielen Fällen von Nachteil ist.

Der Verfasser hat in zwei früheren Arbeiten¹⁾ ein Näherungsverfahren ausgearbeitet, welches sich auf das Variationsverfahren gründet, in dem jedoch die vorhin erwähnten Schwierigkeiten nicht auftreten und mit welchem man den *S*-Grundterm und die entsprechende Eigenfunktion der Alkali- und Erdalkaliatome einfach bestimmen kann. Die Grundlagen dieses Verfahrens werden in der vorliegenden Arbeit wesentlich erweitert bzw. neu abgefaßt, wodurch es gelingt, das Näherungsverfahren in der Weise zu verallgemeinern, daß man es nicht nur zur Bestimmung des *S*-Grundterms und der entsprechenden Eigenfunktion der Alkali- und Erdalkaliatome anwenden kann, sondern daß auch die Bestimmung weiterer Terme und Eigenfunktionen auch im Falle anderer Atome bzw. Ionen ermöglicht wird.

Das Verfahren beruht auf einer einfachen statistischen Fassung des Teiles der Besetzungsvorschrift, nach welcher die Valenzelektronen eines Atoms die von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände nicht besetzen können. Es wird gezeigt, daß man diesen Teil der Besetzungsvorschrift durch eine nicht-klassische Abstoßungskraft interpretieren kann, welche von den Rumpfelektronen auf die Valenzelektronen ausgeübt wird und diese hindert, in die von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände hinabzufallen. Diese Kraft, welche im allgemeinen vom Quantenzustand der Valenzelektronen abhängt, besitzt ein Potential, für das ein einfacher Ausdruck hergeleitet wird.

Zufolge der von statistischen Grundlagen ausgehenden Formulierung des Besetzungsverbotes der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände kann man die Näherungsmethode hauptsächlich zur Bestimmung

¹⁾ P. Gombás, Ann. d. Phys. (5) **35**, 65, 1935; **36**, 680, 1939; ZS. f. Phys. **116**, 184, 1940.

der Terme von elektronenreichen Atomen und Ionen anwenden, man erhält aber z. B. noch für das Na-Atom sehr gute Resultate¹⁾. Die Methode wurde zur Berechnung mehrerer Terme und Eigenfunktionen der Na- und K-Atome und außerdem zur Berechnung des Grundterms der Al^+ - und Al^{++} -Ionen herangezogen²⁾, wobei sich sehr befriedigende Resultate ergaben.

Die hier entwickelte Näherungsmethode enthält abgesehen von Gliedern, welche von höherer Ordnung klein sind, als Spezialfall das in den genannten früheren Arbeiten des Verfassers zur Bestimmung des S-Grundterms der Alkali- und Erdalkaliatome hergeleitete Näherungsverfahren, das dort zur Berechnung des Grundterms der K-, Rb- und Ca-Atome und des Ca^+ -Ions angewendet wurde.

2. Statistische Formulierung des Besetzungsverbotes der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände des Atoms.

Wir befassen uns im folgenden mit einem Atom, das außerhalb eines elektronenreichen Rumpfes mit edelgasähnlicher Elektronenkonfiguration, also mit abgeschlossenen Elektronenschalen, z Valenzelektronen besitzt. Zur Herleitung der statistischen Formulierung des Besetzungsverbotes der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände des Atoms gehen wir von statistischen Betrachtungen aus und befassen uns zunächst mit dem Atomrumpf, also mit dem z -fach geladenen positiven Ion mit abgeschlossenen Elektronenschalen.

Der statistischen Behandlungsweise des Atomrumpfes entsprechend führen wir ein System von Scheidewänden ein, mit welchen wir den vom Atomrumpf beanspruchten Raum in Zellen vom Volumen dv einteilen, in welchen sich noch viele Rumpfelektronen befinden und in welchen das Potential praktisch als konstant betrachtet werden kann. Bekanntlich sind diese Bedingungen in den äußeren Gebieten des Atomrumpfes zufolge der kleinen Elektronendichte und in der Nähe des Kerns, wo sich das Potential sehr stark mit der Entfernung vom Kern ändert, nicht erfüllt. Da sich aber einerseits das Thomas-Fermische Atom- und Ion-Modell, welches auf diesen Grundlagen basiert, sehr gut bewährte und andererseits die äußeren Teile des Atomrumpfes und die Gebiete unmittelbarer Kernnähe für das folgende nur von geringer Bedeutung sind, können wir von diesen Schwierigkeiten absehen. Wenn man also die beiden erwähnten extremen

¹⁾ Die Methode führt sogar bei Li (mit nur 2 Rumpfelektronen) zu keineswegs unsinnigen Resultaten, man erhält nämlich für den Grundterm einen um 14% tieferen Wert als der empirische. — ²⁾ Man vgl. hierzu die gleichzeitig erscheinende Arbeit von B. Kozma u. A. Kónya in der ZS. f. Phys.

Fälle ausschließt, kann man die Elektronen einer Elementarzelle dv als freies Elektronengas am absoluten Nullpunkt der Temperatur betrachten.

Zufolge des Pauli-Prinzips können sich im Phasenraum (Koordinaten-Impulsraum) in einer Elementarzelle vom Volumen h^3 (h = Plancksche Konstante) mit Berücksichtigung des Elektronenspins nur höchstens die Bildpunkte zweier Elektronen befinden. Da das Potential in einer Raumzelle dv als konstant betrachtet werden kann, ist die Energie der Elektronen innerhalb dv vom Ort unabhängig. Wenn man also bestimmen will, wie sich die Bildpunkte der Elektronen einer Raumzelle auf die Phasenraumzellen verschiedener Energie verteilen, so hat man sich auf den Impulsraum zu beschränken, welcher in Elementarzellen vom Volumen h^3/dv einzuteilen ist. Da die Energie der Elektronen nur vom Betrag des Impulses abhängt, von der Richtung des Impulses aber unabhängig ist, und da ferner die Elektronen immer die möglichst tiefsten Energieniveaus, also im Falle freier Elektronen die möglichst tiefsten Impulsniveaus besetzen, sind im Impulsraum die Zellen möglichst kleinster Energie, welche sich innerhalb einer um den Ursprung als Zentrum gelegten Kugel vom Radius p_μ befinden, alle voll besetzt, die Zellen außerhalb der Kugel aber leer. p_μ ist der Betrag des maximalen Impulses, für den man bekanntlich

$$p_\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \hbar v^{1/3} \quad (1)$$

erhält¹⁾, wo v die Elektronendichte des Atomrumpfes in dv bezeichnet. Die maximale Energie eines Elektrons u_μ wird also, wenn wir von der innerhalb von dv konstanten potentiellen Energie des Elektrons zunächst absehen,

$$u_\mu = \frac{1}{2m_0} p_\mu^2 = c v^{2/3}. \quad (2)$$

m_0 bedeutet die Masse des Elektrons, c ist die Konstante

$$c = \frac{1}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m_0} = \frac{1}{2} (3 \pi^2)^{2/3} \varepsilon^2 a_H, \quad (3)$$

wo ε die positive Elementarladung und a_H den ersten H -Radius bezeichnet. Da u_μ der $2/3$ ten Potenz der Elektronendichte des Atomrumpfes proportional ist, ist u_μ eine mit wachsender Entfernung vom Kern rasch fallende Funktion des Ortes.

Wir können also zusammenfassend feststellen, daß die Elektronen der Elementarzelle dv im Impulsraum alle Zustände bis zu dem maximalen

¹⁾ Man vgl. z. B. A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Phys., I, S. 252. Leipzig, Akad. Verlagsges., 1938.

Impuls vom Betrage p_μ voll besetzen. Oder da im Falle freier Elektronen, wenn wir von der potentiellen Energie der Elektronen zunächst absehen, die Energie der Elektronen dem Quadrat ihres Impulses proportional ist, können wir auch sagen, daß die Elektronen der Elementarzelle dv alle Energieniveaus bis hinauf zur maximalen Energie u_μ voll besetzen. All dies ist ausschließlich eine Folge des Pauli-Prinzips, nach welchem sich in der Elementarzelle des Phasenraumes vom Volumen h^3 höchstens die Bildpunkte zweier Elektronen befinden können. Wenn das Pauli-Prinzip nicht bestünde, würden sich alle Elektronen bzw. deren Bildpunkte in der Phasenraumzelle mit der tiefstmöglichen Energie befinden.

Wir gehen nun vom Atomrumpf zum Atom über, ergänzen also die Elektronenwolke des Atomrumpfes mit den z -Valenzelektronen. Die polarisierende Wirkung der Valenzelektronen, welche diese auf den Atomrumpf ausüben, vernachlässigen wir in erster Näherung; wir nehmen also in erster Näherung an, daß die Elektronenverteilung des Rumpfes durch die Anwesenheit der Valenzelektronen nicht geändert wird. Wir wollen nun untersuchen, unter welchen Bedingungen man ein Valenzelektron in der Raumzelle dv unterbringen kann. Die potentielle Energie der Elektronen wird zunächst wieder vernachlässigt. Da sich in dv schon νdv Rumpfelektronen befinden und da diese alle Energieniveaus bis zur maximalen Energie u_μ besetzen, kann man ein Valenzelektron nur in solchen Niveaus unterbringen, welchen eine größere Energie als u_μ zukommt. Um also ein Valenzelektron in der Zelle dv unterbringen zu können, muß dieses eine Energie besitzen, die größer ist als u_μ . Ein Valenzelektron also, dessen Energie schon ursprünglich größer ist als u_μ , kann ohne weiteres in dv untergebracht werden. Ein solches Valenzelektron aber, dessen Energie kleiner ist als u_μ , können wir nur dann in dv unterbringen, wenn wir das Elektron in ein Energieniveau heben, das höher liegt als u_μ , in diesem Falle müssen wir also dem Valenzelektron Energie zuführen, wir müssen also am Valenzelektron Arbeit leisten, wenn wir es in dv unterbringen wollen. Diese Energiezufuhr bzw. Arbeitsleistung kann man sehr anschaulich dadurch interpretieren, daß die Rumpfelektronen in der Zelle dv zufolge des Pauli-Prinzips auf ein Valenzelektron mit einer kleineren Energie als u_μ eine Abstoßungskraft ausüben, welche eine direkte Folge des Pauli-Prinzips darstellt, also nicht elektrostatischer Natur ist und dementsprechend auch kein klassisches Analogon hat.

Man kann also den Teil der aus dem Pauli-Prinzip folgenden Besetzungsvorschrift, nach welchem die Valenzelektronen die von den Rumpfelek-

tronen vollbesetzten Quantenzustände nicht besetzen können, durch diese Abstoßungskraft bzw. durch jene Energiezufuhr ersetzen, welche die Valenzelektronen in die freie Impulsraumzelle mit tiefster Energie hebt¹⁾.

Zur Herleitung des Ausdrucks für diese Energiezufuhr nehmen wir an, daß die Valenzelektronen, die wir aus dem Unendlichen in den Atomverband bringen, schon ursprünglich eine kinetische Energie besitzen, welche wir als eine Anfangsenergie betrachten können. Wir denken uns die Valenzelektronen numeriert und nehmen an, daß das i -te Valenzelektron beim Eintritt in die Zelle dv eine kinetische Anfangsenergie u_i ($i = 1, 2, \dots, z$) besitzt²⁾. Unter diesen Voraussetzungen muß man, um das i -te Valenzelektron in der Zelle unterzubringen, diesem mindestens die Energie

$$w_i = c (\nu_i^{2/3} - \nu_i^{2/3}) \quad (4)$$

zuführen, wo ν_i die Dichte derjenigen Rumpfelektronen in dv bedeutet, deren Energie kleiner³⁾ ist als u_i .

Die Valenzelektronen behandeln wir wellenmechanisch. Dementsprechend erhalten wir die aus dem Pauli-Prinzip folgende Gesamtenergie E_F , welche wir den Valenzelektronen zuführen müssen, wenn wir sie in einem Zustand mit der Eigenfunktion ψ im Verband des Atoms unterbringen wollen, wenn wir w_i über alle Valenzelektronen summieren und die Summe nach ψ mitteln. Wenn ψ auf 1 normiert ist⁴⁾, wird also

$$E_F = \int \psi^* \sum_{i=1}^z w_i(i) \psi d\tau = c \int \psi^* \sum_{i=1}^z \{[\nu(i)]^{2/3} - [\nu_i(i)]^{2/3}\} \psi d\tau, \quad (5)$$

wo bei $w_i(i)$ usw. i im Argument zur Abkürzung statt den Koordinaten des i -ten Valenzelektrons steht. $d\tau$ bedeutet das Volumenelement des Konfigurationsraumes⁵⁾.

¹⁾ Das Pauli-Prinzip für die Valenzelektronen, demzufolge diese im Falle $z > 2$ nicht alle den gleichen Quantenzustand besetzen können, ziehen wir wellenmechanisch in Betracht. — ²⁾ Unter den u_i -Werten können sich auch gleiche befinden. — ³⁾ Daß wir ν_i als die Dichte derjenigen Rumpfelektronen definieren, deren Energie $< u_i$ ist und nicht als die Dichte jener Rumpfelektronen, deren Energie $\leq u_i$ ist, ist eine Folge dessen, daß die Impulsraumzellen ein endliches Volumen im Impulsraum besitzen. Die Formel für w_i gibt nur bei dieser Definition von ν_i die richtigen Energiewerte. — ⁴⁾ ψ^* bezeichnet wie üblich die zu ψ konjugiert komplexe Funktion. — ⁵⁾ Wie man u_i bzw. ν_i ermitteln kann, wenn man die Valenzelektronen bzw. das Atom wellenmechanisch behandelt, wird im folgenden Abschnitt ausführlich besprochen.

Aus dem Ausdruck für E_F ist zu ersehen, daß die nicht-klassische Kraft, welche von den Rumpfelektronen auf die Valenzelektronen ausgeübt wird, ein Potential besitzt, welches für das i -te Valenzelektron mit der Anfangsenergie u_i das folgende ist

$$\varphi_i(i) = -\frac{1}{\varepsilon} w_i(i) = -\frac{1}{\varepsilon} c \{[\nu(i)]^{2/3} - [\nu_i(i)]^{2/3}\}. \quad (6)$$

Man kann also

$$w_i(i) = -\varphi_i(i) \varepsilon \quad (7)$$

als die potentielle Energie des i -ten Valenzelektrons im Felde des Potentials $\varphi_i(i)$ betrachten und es wird

$$E_F = -\int \psi^* \varphi \psi d\tau, \quad (8)$$

wo zur Abkürzung

$$\varphi = \sum_{i=1}^z \varphi_i(i) \quad (9)$$

gesetzt wurde. Es ist also $-\varphi \varepsilon$ die gesamte potentielle Energie der Valenzelektronen im Potentialfeld φ .

Wenn wir den Valenzelektronen die Energie E_F zuführen, haben wir nur das Besetzungsverbot der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände berücksichtigt. Der für die Valenzelektronen bestehenden Besetzungsvorschrift haben wir hierdurch aber noch nicht voll Rechnung getragen, denn wir müssen noch berücksichtigen, daß jeder von den Rumpfelektronen nicht besetzte Quantenzustand höchstens von zwei Valenzelektronen besetzt werden kann.

Wir haben in diesem Abschnitt überall nur die kinetische Energie der Elektronen in Betracht gezogen. Die Hinzunahme der elektrostatischen potentiellen Energie der Elektronen bedeutet nur eine Verschiebung der Energiestufen, welche hier unwesentlich ist. Für das Folgende von Bedeutung wird nur, daß man bei der Hinzunahme der elektrostatischen potentiellen Energie diese auch bei der Definition von u_i berücksichtigen muß und es bedeutet dann u_i die Summe der kinetischen Anfangsenergie und der elektrostatischen potentiellen Energie im elektrostatischen Potentialfeld in den Zellen dv . In den Raumzellen mit verschiedenem elektrostatischen Potential erhält man also dann für u_i verschiedene Werte. Der Definition von u_i entsprechend ist dann ν_i die Dichte derjenigen Rumpfelektronen, deren gesamte Energie (also kinetische + elektrostatische potentielle Energie) kleiner ist als u_i .

3. Anwendungen zur Bestimmung der Terme und Eigenfunktionen von Atomen.

Die Resultate der vorangehenden Ausführungen können zur Bestimmung der Energiestufen und Eigenfunktionen der Valenzelektronen von Atomen angewendet werden, welche außerhalb eines elektronenreichen Rumpfes mit edelgasähnlicher Elektronenkonfiguration, also mit abgeschlossenen Elektronenschalen ein Valenzelektron oder mehrere Valenzelektronen besitzen. Wir nehmen an, daß die Anzahl der Valenzelektronen wieder z ist. Entsprechend den Resultaten des vorangehenden Abschnitts können wir den Teil der Besetzungsvorschrift, nach welchem sich die Valenzelektronen nicht in den von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzuständen befinden können, dadurch in Betracht ziehen, daß wir neben dem als zentralsymmetrisch betrachteten elektrostatischen Potential des Rumpfes noch das Potential φ berücksichtigen, wodurch wir diesem Teil der Besetzungsvorschrift voll Rechnung tragen. Den anderen Teil der Besetzungsvorschrift, welcher besagt, daß sich in jedem von den Rumpfelektronen nicht besetzten Quantenzustand höchstens zwei Valenzelektronen aufhalten können, ziehen wir der wellenmechanischen Behandlungsweise der Valenzelektronen entsprechend dadurch in Betracht, daß wir die Eigenfunktion der Valenzelektronen in einer Form ansetzen, welche die vom Pauli-Prinzip geforderten Symmetrieeigenschaften besitzt.

Wir zeigen weiter unten, daß das Potential φ ebenfalls zentralsymmetrisch ist. Wir haben also ein z -Elektronenproblem vor uns, bei welchem sich die z Valenzelektronen in einem modifizierten Potentialfeld befinden, das sich aus dem elektrostatischen Potential des Rumpfes und dem Potential φ additiv zusammensetzt und nur von der Entfernung vom Kern abhängt. Durch Einführung dieses modifizierten Potentials kann man im weiteren so verfahren, als ob die Rumpfelektronen gar nicht existierten.

Für die Dichte der Rumpfelektronen, also auch zur Berechnung von φ , und dementsprechend natürlich ebenso für das elektrostatische Potential des Rumpfes, wird man anstatt der statistischen Verteilung eine genauere auf wellenmechanischem Wege berechnete, z. B. von Hartree gegebene Verteilung benutzen, dies wird sogar zur Notwendigkeit, wenn man v_i auf die weiter unten geschilderte Weise festlegen will. Bei Benutzung der Thomas-Fermischen¹⁾ Dichte- und Potentialverteilung würde man für

¹⁾ L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542, 1927; E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928 und Leipziger Vorträge 1928, S. 95. Leipzig, Verlag Hirzel, 1928. Man vgl. auch P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376, 1930; L. Brillouin, Journ. d. phys. et le Radium **5**, 185, 1934; H. Jensen, ZS. f. Phys. **89**, 713, 1934.

die Terme der Valenzelektronen nur ganz grobe Resultate erhalten. Die Lenz-Jensensche¹⁾ statistische Verteilung führt schon zu wesentlich besseren Resultaten, da diese der wellenmechanischen Verteilung angepaßt ist. Die mit der Erfahrung am besten übereinstimmenden Resultate werden erzielt, wenn man für die Elektronen- und Potentialverteilung des Rumpfes die mit der Hartreeschen bzw. Hartree-Fockschen Methode bestimmten Verteilungen²⁾ benutzt, was zugleich als eine Stütze der theoretischen Grundlagen angesehen werden kann, da die zuletzt genannten beiden Verteilungen die zur Zeit genauesten sind.

Die Lösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung ist auf analytischem Wege exakt nicht möglich, deswegen wenden wir zur Lösung das Ritzsche Approximationsverfahren in der weiter unten geschilderten Weise an. Wir bilden also den Schrödingerschen Energieausdruck der Valenzelektronen mit einem geeigneten Ansatz der Eigenfunktion der Valenzelektronen, welchen wir in erster Näherung aus den Eigenfunktionen der einzelnen Valenzelektronen aufbauen, die einige frei verfügbare Parameter enthalten. Die Parameter werden dann aus der Minimumsforderung der Energie bestimmt.

Ohne Berücksichtigung des Potentials φ hätte man die für die einzelnen Valenzelektronen angesetzten radialen Eigenfunktionen auf die radialen Eigenfunktionen der zur selben Nebenquantenzahl gehörenden Rumpfelektronenzustände zu orthogonalisieren, was im Falle eines elektronenreichen Rumpfes zu äußerst umständlichen Rechnungen führt und die Anwendung des Variationsverfahrens in diesen Fällen praktisch unmöglich macht. Diese Schwierigkeit fällt durch die Berücksichtigung des Potentials φ fort, das jetzt statt der Orthogonalisierung dafür sorgt, daß die Valenzelektronen nicht in die von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände stürzen. Man hat aber in dem für die Eigenfunktion der Valenzelektronen gemachten Ansatz dafür zu sorgen, daß die Eigenfunktionen der höheren Valenzelektronenzustände auf die Eigenfunktionen der tieferen Valenzelektronenzustände orthogonal seien, was bei den nicht zu hoch angeregten Termen der Valenzelektronen, deren Bestimmung in erster Linie von Interesse ist, einfach zu erreichen ist. Im Felde des modifizierten Potentials sind also die Orthogonalitätsbedingungen auf die eines z -Elektronenproblems reduziert.

¹⁾ W. Lenz, ZS. f. Phys. 77, 713, 1932; H. Jensen, ebenda, S. 722.

— ²⁾ Man vgl. hierzu die zahlreichen Arbeiten von D. R. Hartree und seinen Mitarbeitern in der Proc. Roy. Soc. London (A) und V. Fock u. M. J. Petrashen, Phys. ZS. d. Sowjetunion 6, 368, 1934.

Wir gehen nun zur Bestimmung von u_i bzw. v_i über, indem wir die statistischen Betrachtungen des vorangehenden Abschnitts auf einen Atomrumpf übertragen, welcher wellenmechanisch, also z. B. nach Hartree oder Hartree und Fock, behandelt wird. Für u_i ergeben sich, je nachdem sich das i -te Valenzelektron in einem s, p, d, \dots -Zustand befindet, verschiedene Werte, was dadurch bedingt ist, daß wir in jedem dieser Fälle von einem anderen Ansatz für die Eigenfunktion des Valenzelektrons ausgehen, indem wir die Eigenfunktion in jedem Falle im Anschluß an den betreffenden Quantenzustand ansetzen. Um dies zu zeigen, besprechen wir kurz den Ansatz für die Eigenfunktion der Valenzelektronen. In erster Näherung können wir die Eigenfunktion der Valenzelektronen aus den Eigenfunktionen der einzelnen Valenzelektronen zusammensetzen, welche nur von den Koordinaten des betreffenden Elektrons abhängen. Wir setzen die Eigenfunktion des i -ten Valenzelektrons, wenn es sich in einem der durch die Nebenquantenzahl l charakterisierten Quantenzustände befindet, als Produkt einer radialen Funktion und der Kugelflächenfunktion l -ter Ordnung Y_l^m an. Die magnetische Quantenzahl m ist für das Folgende bedeutungslos, da wir keinerlei äußere magnetische Felder in Betracht ziehen. Die Eigenfunktionen der zum gleichen l gehörenden Quantenzustände zeigen also eine charakteristische Winkelabhängigkeit, die man als Charakteristikum dieser Zustände betrachten kann. Wenn wir also die Eigenfunktion des i -ten Valenzelektrons in einem Quantenzustand mit der Nebenquantenzahl l in der angegebenen Form ansetzen und beachten, daß die zunächst im einzelnen unbestimmte radiale Eigenfunktion auf die radialen Eigenfunktionen der Rumpfelektronen, welche Quantenzustände mit gleichem l besetzen, nicht orthogonal ist, so schreiben wir für das Valenzelektron gewisse Quantenzustände vor, welche alle zur Nebenquantenzahl l gehören und unter denen sich auch die von Rumpfelektronen besetzten, zum selben l gehörenden Quantenzustände befinden. Unter diesen Quantenzuständen besitzt die tiefste Energie derjenige Zustand, welcher zu der möglichst kleinsten Hauptquantenzahl, also zur Hauptquantenzahl $l + 1$ gehört. Diesen Quantenzustand würde das durch unseren Eigenfunktionansatz beschriebene Valenzelektron besetzen, falls dieser nicht von Rumpfelektronen vollbesetzt wäre¹⁾, da die radialen Eigenfunktionen der einzelnen Valenzelektronen auf die zum gleichen l gehörenden radialen Eigenfunktionen der Rumpfelektronen nicht orthogonal sind. Dies ist der tiefste Quantenzustand, den das durch unseren Eigenfunktionansatz beschriebene Valenz-

¹⁾ Wir schließen also eventuelle Übergänge in Quantenzustände mit einer anderen Nebenquantenzahl aus.

elektron überhaupt besetzen kann. Die Energie dieses tiefsten Quantenzustandes ist, wenn wir die statistischen Ausführungen des vorangehenden Abschnitts hierher übertragen, u_i gleichzusetzen, es ist also für ein Valenzelektron in s, p, d, \dots -Quantenzuständen u_i bzw. die Energie des $1s, 2p, 3d, \dots$ -Quantenzustandes im Atom. Hierdurch ist natürlich auch v_i festgelegt, das die wellenmechanischen Dichten derjenigen Rumpfelektronen bedeutet, deren Gesamtenergie kleiner ist als u_i . Zur Bestimmung von v_i muß man also die Größenfolge der Energien der Quantenzustände der einzelnen Rumpfelektronen kennen. Diese kann man den Tabellen von Hartree entnehmen, in welchen die Energien der Rumpfelektronen angegeben sind¹⁾.

Wir zeigen hier die Bestimmung von v_i bzw. φ_i für das Kaliumatom, wo die Anzahl der Valenzelektronen 1 ist. Das K^+ -Ion besitzt folgende Elektronenanordnung $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6$, und aus den in den Hartreeschen Tabellen²⁾ angegebenen Energieparametern der Rumpfelektronen für K^+ folgt, daß die angegebene Reihenfolge auch die Größenfolge der Energien der Rumpfelektronen in den angegebenen Quantenzuständen richtig wiedergibt. Wenn sich das Valenzelektron in einem s -Zustand befindet, wenn wir also einen S -Term des Valenzelektrons bestimmen wollen, dann ist $v_1 = 0$, im Falle eines P -Terms ist v_1 die wellenmechanische Dichte der beiden $1s$ - und der beiden $2s$ -Elektronen, und schließlich bei der Berechnung eines D, F, G, \dots -Terms ist v_1 die Dichte der 18 Rumpfelektronen; es wird also dann $v_1 = v$ und $\varphi = \varphi_1 = 0$, was anschaulich bedeutet, daß die von den Rumpfelektronen zufolge des Pauli-Prinzips auf das Valenzelektron ausgeübte Abstoßungskraft verschwindet, wenn das Valenzelektron einen d, f, g, \dots -Zustand besetzt in Übereinstimmung damit, daß die d, f, g, \dots -Zustände von Rumpfelektronen nicht besetzt sind.

Aus dem weiter oben Gesagten geht hervor, daß v_i zentralsymmetrisch ist, denn v_i bedeutet die Dichte der Elektronen vollbesetzter Elektronen-

¹⁾ In den Tabellen von Hartree (l. c.) sind meistens die Energien der Quantenzustände der Rumpfelektronen für den Atomrumpf und nicht für das Atom angegeben. Das ist jedoch unwesentlich, denn uns interessiert nur die Größenfolge dieser Energien und man kann annehmen, daß diese Größenfolge vom Zustand der Valenzelektronen unabhängig ist, also für das Atom dieselbe ist wie für den Atomrumpf (Ion). Man könnte zur Bestimmung der Größenfolge der Energien der von den Rumpfelektronen besetzten Quantenzustände auch die von Slater angegebene Näherungsformel anwenden [J. C. Slater, Phys. Rev. (2) 36, 57, 1930]. — ²⁾ D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) 143, 506, 1934.

schalen. Da außerdem auch ν für einen Rumpf mit abgeschlossenen Elektronenschalen zentrale Symmetrie aufweist, hängt φ nur von der Entfernung vom Kern ab. Dasselbe gilt auch vom elektrostatischen Potential des Rumpfes, so daß das modifizierte Potential, in welchem sich die Valenzelektronen befinden, zentralsymmetrisch ist.

Die Durchführung des Variationsverfahrens wird sich nun folgendermaßen gestalten. In erster Näherung setzen wir die Eigenfunktion der Valenzelektronen aus den Eigenfunktionen der einzelnen Valenzelektronen zusammen. Für die Eigenfunktion des i -ten Valenzelektrons in einem Quantenzustand mit der Hauptquantenzahl n und der Nebenquantenzahl l setzen wir

$$\psi_{\sigma} = R_{n,l}(r_i) Y_l^m(\vartheta_i, \omega_i). \quad (10)$$

$r_i, \vartheta_i, \omega_i$ sind die drei räumlichen Polarkoordinaten des i -ten Valenzelektrons, der Index σ bei ψ_{σ} steht als Abkürzung für die drei Quantenzahlen n, l, m . Durch die Indizes nl des radialen Anteils $R_{n,l}$ wollen wir nur das zum Ausdruck bringen, daß $R_{n,l}$ von den durch die Quantenzahlen nl charakterisierten Quantenzuständen abhängt; wir heben aber schon jetzt hervor, daß die Anzahl der Knoten von $R_{n,l}$ im allgemeinen von den der entsprechenden H-Eigenfunktionen verschieden ist.

Der Ansatz (10) genügt schon der Bedingung, nach welcher die zu verschiedenen l gehörenden Eigenfunktionen des Valenzelektrons aufeinander orthogonal sein müssen. Man hat aber noch bei dem Ansatz für $R_{n,l}$ darauf zu achten, daß die radiale Eigenfunktion der angeregten Valenzelektronenzustände auf die radialen Eigenfunktionen der tieferen Zustände des Valenzelektrons (nicht aber auf die radialen Eigenfunktionen der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände), welche zum gleichen l gehören, orthogonal seien. Es müssen also, wenn wir die Hauptquantenzahlen der betreffenden Zustände mit n_i bzw. n_j bezeichnen, Zusammenhänge der Form

$$\int_0^{\infty} R_{n_i,l}(r) R_{n_j,l}(r) r^2 dr = 0 \quad (11)$$

bestehen. Hiervon bilden einige Zustände eine Ausnahme. Diese sind im Falle mehrerer Valenzelektronen jene Quantenzustände, bei welchen die aus den Eigenfunktionen der einzelnen Valenzelektronen gebildete Eigenfunktion der Valenzelektronen schon zufolge ihres vom Pauli-Prinzip geforderten Symmetriecharakters auf die Eigenfunktionen der tiefer liegenden Terme der Valenzelektronen orthogonal ist. In diesem Falle braucht man die radialen Eigenfunktionen der einzelnen Valenzelektronen nicht den

Orthogonalitätsbedingungen (11) zu unterwerfen. Ein solcher Zustand ist z. B. der tiefste ortho-*S*-Zustand der Atome mit zwei Valenzelektronen, z. B. der des Calciumatoms.

Im allgemeinen wird man für R_{n_i} folgenden Ansatz machen:

$$R_{n_i} = A e^{-\lambda r_i} r_i^k \left(1 + \sum_{s=1}^{\gamma} a_s r_i^s \right), \quad (12)$$

wo A den Normierungsfaktor bezeichnet und $\lambda, k, a_1, a_2, \dots, a_\gamma$ frei verfügbare Parameter sind, zwischen denen zufolge der Orthogonalitätsbedingungen der Form (11) im allgemeinen Zusammenhänge bestehen; diese Parameter sind also im allgemeinen nicht unabhängig voneinander. Die unabhängigen Parameter werden dann aus der Minimumsforderung der Energie bestimmt.

Zur Variation von k möchten wir bemerken, daß man natürlich k auch durch geeignete Annahmen schon im vorhinein festlegen kann, wobei aber zu beachten ist, daß unser R_{n_i} in der Nähe des Kerns im allgemeinen einen von der entsprechenden radialen H -Eigenfunktion wesentlich verschiedenen Verlauf zeigt. Es liegt also nahe, auch k zu variieren, wodurch, wie die Durchrechnung konkreter Fälle zeigt, die Konvergenz des Verfahrens beschleunigt wird.

Aus den nach (10) bzw. (12) angesetzten Eigenfunktionen der einzelnen Valenzelektronen ψ_v hat man dann für den betreffenden Quantenzustand die Eigenfunktion ψ aller Valenzelektronen zu bilden, welche die vom Pauli-Prinzip geforderte Symmetrie besitzt. Mit der auf 1 normierten Eigenfunktion ψ erhält man den Schrödingerschen Energieausdruck des betreffenden Quantenzustandes folgendermaßen:

$$E = -\frac{1}{2} \varepsilon^2 a_H \int \psi^* \sum_{i=1}^z \Delta_i \psi d\tau - \int \psi^* \sum_{i=1}^z [\chi(r_i) + \varphi_i(r_i)] \varepsilon \psi d\tau + \int \psi^* \sum_{i>j} \frac{\varepsilon^2}{r_{ij}} \psi d\tau, \quad (13)$$

wo sich die Indizes i und j auf das i -te bzw. j -te Valenzelektron beziehen und es bezeichnet Δ_i den in den Koordinaten des i -ten Valenzelektrons ausgedrückten Laplaceschen Operator und $\chi(r_i)$ das auf das i -te Valenzelektron wirkende, also in den Koordinaten des i -ten Valenzelektrons ausgedrückte, elektrostatische Potential des Rumpfes. $\chi(r_i) + \varphi_i(r_i)$ bedeutet also das auf das i -te Valenzelektron wirkende modifizierte Potential des Rumpfes. r_{ij} ist der gegenseitige Abstand des i -ten und j -ten Valenzelektrons.

Die Bedeutung der Glieder der rechten Seite von (13) ist die folgende: das erste Glied der rechten Seite von (13) ist die Schrödingersche kinetische Energie der Valenzelektronen, das zweite Glied gibt die potentielle Energie

der Valenzelektronen im Feld des modifizierten Potentials $\sum_{i=1}^z [\chi(r_i) + \varphi_i(r_i)]$ des Rumpfes; diese Energie zerfällt also in zwei Teile, in die elektrostatische potentielle Energie der Valenzelektronen im elektrostatischen Potentialfeld des Rumpfes und in die Energie E_r , das letzte Glied der rechten Seite in (13) bedeutet die gegenseitige elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Valenzelektronen.

Aus (13) erhält man E als eine Funktion aller unabhängigen Variationsparameter, welche aus der Minimumsforderung der Energie bestimmt werden. Das Minimum von E gibt eine erste Näherung der Energie, und ψ mit den auf diese Weise bestimmten Parametern gibt eine erste Näherung der Eigenfunktion des betreffenden Quantenzustandes.

Bezüglich der Anwendung der Methode erwähnen wir noch folgendes. Das elektrostatische Potential und die Elektronendichte des Rumpfes sind von Hartree bzw. von Fock und ihren Mitarbeitern mit der Hartreeschen und Hartree-Fockschen Methode für mehrere Ionen mit abgeschlossenen edelgasähnlichen Elektronenschalen bestimmt worden (l. c.). Diese Methoden liefern aber für das Potential und die Elektronendichte nur numerische Werte, so daß man das nicht-Coulombsche elektrostatische Potential des Rumpfes und φ nicht durch analytische Ausdrücke, sondern nur tabelliert angeben kann. Man wird also folgendermaßen verfahren. Man spaltet in (13) vom elektrostatischen Potential des Ions das Coulombsche Potential ab, setzt also für das i -te Valenzelektron

$$\chi(r_i) = \frac{ze}{r_i} + \left[\chi(r_i) - \frac{ze}{r_i} \right],$$

wo $\chi(r_i) - \frac{ze}{r_i}$ das nicht-Coulombsche elektrostatische Potential des Ions darstellt. Über das Coulombsche Potential kann man dann in (13) integrieren. Die mit wachsendem r_i exponentiell abfallenden Potentiale $\chi(r_i) - \frac{ze}{r_i}$ und $\varphi_i(r_i)$, welche nur tabelliert bekannt sind, wird man durch möglichst einfache analytische Funktionen approximieren, für welche sich die Integrationen in (13) durchführen lassen. Wie die Durchrechnung mehrerer konkreter Fälle zeigt, kann diese Approximation auf sehr einfache Weise durchgeführt werden.

Die Terme, welche wir erhalten, werden etwas zu hoch liegen; wir haben nämlich die Valenzelektronen von den Rumpfelektronen als unabhängig betrachtet, also die Polarisation des Atomrumpfes durch die Valenzelektronen vernachlässigt. Wie aus den Arbeiten von Mc Dougall¹⁾ und von

¹⁾ J. Mc Dougall, Proc. Roy. Soc. London (A) 138, 550, 1932.

Fock und Petrashen (l. c.) hervorgeht, kann man der Polarisierung des Atomrumpfes im wesentlichen durch die Energie Rechnung tragen, welche aus der Austauschwechselwirkung der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen resultiert. Diese Wechselwirkung kann auf die von Fock angegebene Weise berücksichtigt werden, welche aber besonders bei elektronenreichen Atomen zu äußerst ausgedehnten und mühsamen Rechnungen führt.

Eine näherungsweise Berechnung der Polarisationsenergie wenigstens im Falle eines Valenzelektrons für die höher angeregten Terme, wenn das Valenzelektron vom Rumpf relativ weit entfernt ist, kann dadurch geschehen, daß man das polarisierende Feld des Valenzelektrons im Atomrumpf als homogen betrachtet. Man kann dann das durch die Polarisierung des Atomrumpfes auf das Valenzelektron wirkende Potential durch das Potential eines am Ort des Kerns befindlichen Dipols ersetzen und erhält¹⁾ mit Hilfe der Störungsrechnung für die Polarisationsenergie E_P folgenden Ausdruck:

$$E_P = -\frac{1}{2} \varepsilon^2 \alpha \frac{1}{r^4}, \quad (14)$$

wo α die Polarisierbarkeit des Rumpfes und $\frac{1}{r^4}$ den nach der Eigenfunktion des Valenzelektrons gebildeten wellenmechanischen Mittelwert von $1/r^4$ bedeutet. Indem wir E_P zum Minimum der Energie (13) hinzuaddieren, erhalten wir für die Energie des Quantenzustandes einen besseren Näherungswert. Da aber die Formel (14) auf sehr vereinfachten Annahmen beruht, wäre es wünschenswert, die Polarisationsenergie genauer zu berechnen; ich hoffe hierauf zurückkommen zu können.

Bezüglich der auf Grund des Näherungsverfahrens berechneten Eigenfunktionen möchten wir folgendes bemerken: Die Anzahl der Knoten unserer radialen Eigenfunktionen ist im allgemeinen, und zwar immer, wenn das Zusatzpotential φ nicht identisch verschwindet, reduziert. Demzufolge wird im allgemeinen das Quadrat der radialen Eigenfunktionen in der Umgebung des Kernes, wo das Zusatzpotential groß ist, nur einen Mittelwert des Quadrates der exakten radialen Eigenfunktion geben, in den vom Kern weiter entfernten Gebieten wird jedoch das Quadrat unserer radialen Eigenfunktion das Quadrat der exakten radialen Eigenfunktion gut annähern²⁾. Die radialen Eigenfunktionen jener Elektronenzustände, für die das Zusatzpotential verschwindet, können in allen Gebieten gut approximiert werden und es hat für diese Zustände unser R_n auch die richtige Anzahl von Knoten.

¹⁾ J. E. Mayer u. M. Goeppert Mayer, Phys. Rev. (2) 43, 605, 1933. Die Quadrupolwirkung kann man vernachlässigen, da diese im allgemeinen klein ist und die auf diese Weise berechnete Polarisationsenergie sowieso nur eine rohe Schätzung gibt. — ²⁾ B. Kozma u. A. Kónya, l. c.

Im Falle eines Valenzelektrons, also z. B. für Alkaliatome, kann man mit dem weiter oben geschilderten Ansatz der Eigenfunktion die Terme und die Eigenfunktionen bzw. das Quadrat der Eigenfunktionen gut annähern. Für zwei oder mehr als zwei Valenzelektronen erhalten wir aber mit dem geschilderten Ansatz der Eigenfunktion der Valenzelektronen, welchen wir aus den Eigenfunktionen der einzelnen Valenzelektronen zusammensetzten, nur eine erste Näherung. In zweiter Näherung hat man in der Eigenfunktion der Valenzelektronen auch solche Glieder mit entsprechendem Variationsparameter multipliziert aufzunehmen, welche der gegenseitigen Wechselwirkung der Valenzelektronen Rechnung tragen, wie dies z. B. in den Ansätzen von Hylleraas¹⁾, Breit²⁾ und Eckart³⁾ zur Berechnung der zwei-quantigen Terme des Heliumatoms bzw. des Li^+ -Ions geschehen ist. Allerdings ist die zweite Näherung für $z > 2$ mit ziemlichlichen rechnerischen Schwierigkeiten verbunden.

Das Näherungsverfahren kann natürlich nicht nur auf Atome, sondern auch auf Ionen angewendet werden, die außerhalb eines elektronenreichen Rumpfes mit edelgasähnlicher Elektronenkonfiguration ein Valenzelektron oder mehrere Valenzelektronen besitzen.

Es sei noch kurz darauf hingewiesen, daß das vom Verfasser in zwei früheren Arbeiten⁴⁾ entwickelte Näherungsverfahren zur Berechnung des S -Grundterms der Alkali- und Erdalkaliatome, abgesehen von Gliedern, welche von höherer Ordnung klein sind, einen Spezialfall der hier entwickelten Näherungsmethode darstellt. Für ein Valenzelektron in einem s -Zustand ist nämlich $\nu_i = 0$, also $\varphi_i(r_i) = -\frac{c}{\varepsilon} [\nu(r_i)]^{2/3}$, was mit dem in den zitierten Arbeiten eingeführten Zusatzpotential $-\frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} \varepsilon^{1/3} a_H [\Delta_i \chi(r_i)]^{2/3}$ identisch ist⁵⁾, wenn man beachtet, daß $\Delta_i \chi(r_i) = 4\pi\varepsilon\nu(r_i)$ ist. In den zitierten Arbeiten ist aber noch eine Korrektur der Energie E_F in Betracht

¹⁾ E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929; **65**, 209, 1930. — ²⁾ G. Breit, Phys. Rev. (2) **36**, 383, 1930. — ³⁾ C. Eckart, ebenda (2) **36**, 878, 1930. —

⁴⁾ P. Gombás, l. c. — ⁵⁾ Für s -Valenzelektronen wurde auch von H. Hellmann ein analoges Zusatzpotential hergeleitet (Acta Physicochimica **1**, 913, 1935). Bei Hellmann gelangte dieses jedoch in ganz anderer Richtung zur Anwendung, indem Hellmann den nicht-Coulombschen Teil des modifizierten Potentials aus der Erfahrung, und zwar mit Hilfe der empirischen Atomterme, bestimmt und dieses Potential zur Berechnung der Bindung der K_2 - und KH -Moleküle benutzt. Später wurden von Hellmann auch p, d, f, \dots -Valenzelektronen behandelt (Acta Physicochimica **4**, 225, 1936), aber auf einer gänzlich anderen Weise als wir es taten. Wie Hellmann bemerkt, sollen auch in diesem Falle bei der Anwendung auf konkrete Probleme, was meines Wissens bis jetzt nicht erfolgt ist, empirische Parameter herangezogen werden.

gezogen worden, welche mit η bezeichnet wurde und Glieder enthält, welche von höherer Ordnung klein sind, so daß η in einigen Fällen vernachlässigt wurde. In der vorliegenden Arbeit, in welcher die Grundlagen der Methode genauer abgefaßt werden konnten, tritt diese Korrektur nicht auf.

Bisher wurde die Methode von B. Kozma und A. Kónya zur Bestimmung mehrerer Terme und Eigenfunktionen des Na- und K-Atoms und des Grundterms und der entsprechenden Eigenfunktion der Al^+ - und Al^{++} -Ionen mit gutem Erfolg angewendet¹⁾. Außerdem wird zur Zeit von Gy. Péter der tiefste Triplett-*S*-Term des Ca-Atoms bestimmt, für welchen sich in erster Näherung ein vorläufiger Wert ergab, welcher nur um 5,4% höher liegt als der empirische. Weitere Anwendungen auf das Rb- und Cs-Atom, deren vorläufige Resultate mit den empirischen ebenfalls sehr gut übereinstimmen, sind im Gange.

Kolozsvár (Ungarn), Institut für theoretische Physik der Universität,
Mai 1941.

¹⁾ B. Kozma u. A. Kónya, l. c.

Über den Compton-Effekt an Mesonen*).

Von Richard Iskraut in Leipzig.

(Eingegangen am 25. Juli 1941.)

Der Compton-Effekt an Mesonen im nichtrelativistischen Grenzfall und für nicht zu kurzwellige einfallende Strahlung wird mit einem Verfahren berechnet, daß dem von Gordon und Sommerfeld nachgebildet ist. Es zeigt sich, daß, wie im Falle des spinlosen Teilchens und des Teilchens mit Spin $\frac{1}{2}$, der Spin auch bei Mesonen in dieser Näherung keinen Einfluß auf die Streustrahlung ausübt.

1. Einleitung.

Die Wellenlängenveränderung, die auftritt bei dem Compton-Effekt an freien Teilchen, ist bestimmt durch die Erhaltungssätze der Energie und des Impulses für das System Teilchen und Lichtquant. Nach der Compton-Formel ist durch diese beiden Erhaltungssätze eine Beziehung zwischen Frequenz der einfallenden Strahlung und Ablenkungswinkel der gestreuten Strahlung und deren Frequenz gegeben. Diese Formel setzt von der Quantentheorie nur die Lichtquantenhypothese voraus. Die Intensitätsverhältnisse für die gestreute Strahlung konnten jedoch nur durch die Wellenmechanik eindeutig berechnet werden. Im Falle genügend harter Strahlung, d. h. wenn die Frequenz vergleichbar oder größer als die Compton-Frequenz ist, muß natürlich relativistisch gerechnet werden. Für das spinlose Elektron hat Gordon¹⁾ bei Benutzung der Schrödinger-Theorie die Intensitätsverteilung berechnet. Für das Dirac-Elektron erhält man bekanntlich die Klein-Nishina-Formel²⁾. Wenn man unter nichtrelativistischem Fall den versteht, bei dem man k^2/κ^2 gegen 1 vernachlässigen kann (k Wellenzahl des Teilchens, $\kappa = mc/\hbar$), d. h. k/κ noch mitführt und auch $\nu' - \nu$ in erster Näherung berücksichtigt, dann zeigt sich, daß im nichtrelativistischen Grenzfall die Klein-Nishina-Formel dasselbe liefert wie die Gordonsche Formel des spinlosen Teilchens. D. h. wenn das Teilchen nur nichtrelativistische Geschwindigkeiten erhält, daß der Spin nichts ausmacht beim Spin 0 und Spin $\frac{1}{2}$. Hiernach möchte man annehmen, daß auch für den Spin 1 der Spin keine Wirkung hat im Falle nichtrelativistischer Rückstoßteilchen.

Bekanntlich hat das Meson der vektoriellen Yukawa-Theorie den Spin 1. Für dieses Meson haben Kobayasi und Utiyama³⁾ den Compton-

*) D. 15.

¹⁾ W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926. — ²⁾ O. Klein u. Y. Nishina, ebenda **52**, 853, 1929. — ³⁾ M. Kobayasi u. R. Utiyama, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **22**, 882, 1940.

Effekt nach der Methode der Wellenquantelung behandelt. Wegen der Kompliziertheit der vorkommenden Ausdrücke geben die Autoren explizite Ergebnisse nur für den extrem relativistischen Fall und den extrem nicht-relativistischen Fall. Im letzteren Falle erhalten sie die Thomson-Formel, wobei sie nur die größten Glieder mitnehmen, d. h. sie betrachten nur die Rayleigh-Streustrahlung (Streuung ohne Frequenzveränderung). Im ersteren Falle können sie zeigen, daß der Wirkungsquerschnitt beliebig mit der Energie des einfallenden Lichtquants anwächst. Daß schon bei der Wechselwirkung von Mesonen und Strahlungsfeld ein — im Gegensatz zum Dirac-Elektron — mit anwachsender Energie des primären Lichtquants nichtkonvergierendes Resultat erfolgt, steht wohl damit in Zusammenhang, daß in den Wellengleichungen für das Viererpotential des Mesonenfeldes die Ableitungen der Feldstärken auftreten¹⁾.

Die hier durchgeführte Rechnung behandelt den Compton-Effekt an Mesonen im nichtrelativistischen Fall. Sie geht einen Schritt weiter als Kobayasi und Utiyama, indem die relative Veränderung der Frequenz als kleine Größe mitgenommen wird. Wegen der obengenannten Eigenart der Wechselwirkung zwischen Mesonen und elektromagnetischem Feld zeigt es sich, daß für kleine Ablenkungswinkel der Strahlung die Forderung nichtrelativistischer Mesonengeschwindigkeiten verschärft werden muß. Es ist hierzu noch notwendig vorauszusetzen, daß die Strahlung nicht zu hart sei.

Das Ergebnis der Rechnung ist, daß für nicht zu harte Strahlung oder nicht zu kleine Ablenkungswinkel der Spin 1 auch keinen Einfluß in der nichtrelativistischen Näherung ausübt. Für sehr kleine Winkel ist die nichtrelativistische Behandlung des Mesons vereinbar mit sehr harter Strahlung. Da andere Glieder im Stromausdruck bzw. in der Wellengleichung des Mesons für sehr harte Strahlung wichtig werden, muß eine separate Rechnung hierfür durchgeführt werden.

2. Grundlagen der Rechnung.

Für das elektrische Feld der Ausstrahlung ist [vgl. Sommerfelds Methode der retardierten Potentiale²⁾]:

$$\mathcal{E} = \frac{2\pi i v'}{c^2 R} e^{2\pi i v' (T - R/c)} \int \mathbf{s}_\perp e^{2\pi i v' (\tau \vec{\delta})} d\tau + \text{Conj.} \quad (1)$$

$\vec{\delta}$ ist die Richtung der auslaufenden Strahlung (Einheitsvektor), \mathbf{s}_\perp eines der Matricelemente des Übergangstromes von Anfangs- und Endzuständen

¹⁾ Bemerkung von Prof. Heisenberg während der Diskussion des Problems im Leipziger Seminar. — ²⁾ A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien* II, 1939.

des Teilchens (senkrecht zu $\vec{\delta}$), T die Zeit des Eintreffens im Aufpunkte, R die als unendlich groß angesehene Entfernung des Aufpunktes vom Teilchen, ν' die Frequenz der gestreuten Strahlung. Bei Vorhandensein eines elektromagnetischen Feldes sind die Matrixelemente des Übergangstromes für das spinlose Teilchen nach der Schrödinger-Theorie:

$$s = \underbrace{\frac{e\hbar}{2mc} (\psi_0^* \text{grad } \psi - \psi \text{ grad } \psi_0^*)}_{\text{I.}} - \underbrace{\frac{e^2}{mc^2} \mathfrak{A} \psi_0^* \psi}_{\text{II.}} \quad (2)$$

Das elektromagnetische Feld wird als Störung angenommen. Es brauchen also nur solche Beiträge zu dem Übergangstrom betrachtet zu werden, die Glieder linear im Vektorpotential liefern. Das hat zur Folge, daß im Stromanteil, der zu dem Vektorpotential \mathfrak{A} proportional ist, die ungestörten, und in die übrigen Glieder die durch das elektromagnetische Feld gestörten Eigenfunktionen einzusetzen sind.

Es stellt sich heraus, daß für das spinlose Teilchen der Stromanteil I keinen Beitrag zur Gleichung (1) liefert, da er parallel zur Fortpflanzungsrichtung der gestreuten Strahlung ist, wenn sich das Teilchen anfangs in Ruhe befindet. Die Intensität der gestreuten Strahlung hängt dann nur vom Stromanteil II ab, und man erhält für das Verhältnis der gestreuten Intensität zur primären Intensität:

$$S = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2 \frac{\sin^2 \Theta}{R^2}, \quad (3)$$

wobei Θ der Winkel zwischen \mathfrak{A} und $\vec{\delta}$ ist.

Diese Methode der retardierten Potentiale soll für das Meson durchgeführt werden. Der Stromausdruck der vektoriellen Mesonentheorie wird für den nichtrelativistischen Grenzfall gebildet. Die Normierung der Eigenfunktionen wird über die Dichte vollzogen. Wie in der Schrödinger-Theorie enthält der Strom einen Teil, der explizite \mathfrak{A} linear enthält — hier werden also die ungestörten Eigenfunktionen eingesetzt — und einen Teil, der \mathfrak{A} explizite nicht enthält — hier werden die durch die einfallende Strahlung gestörten Funktionen eingesetzt — wobei die gestörten Funktionen vermittlels der Wellengleichung berechnet werden.

3. Die Strahlung und nichtrelativistische Behandlung des Mesons.

Die Frequenz des gestreuten Lichtes ist mit der primären Frequenz und dem Ablenkungswinkel der Strahlung durch die Compton-Formel folgendermaßen verknüpft:

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \frac{\nu}{\nu_0} (1 - \cos \theta)}, \quad (4)$$

wo $\nu_0 = mc^2/h$, ν die Frequenz der einfallenden Strahlung, ν' die Frequenz der gestreuten Strahlung ist.

Für $\nu/\nu_0(1 - \cos \Theta) \ll 1$ wird Gleichung (4), wenn $\{\nu/\nu_0(1 - \cos \Theta)\}^2$ usw. gestrichen wird:

$$\frac{\nu - \nu'}{\nu} = \frac{\nu}{\nu_0} (1 - \cos \Theta). \quad (5)$$

Die relative Veränderung der Frequenz wird also mitgenommen, obwohl sie als klein angesehen wird.

Mit der Bezeichnung k für die Wellenzahl des Mesons ist die dem Meson übertragene Energie (Meson anfangs ruhend):

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = h(\nu - \nu'). \quad (6)$$

Gleichung (5) und (6) ergeben:

$$\left(\frac{k}{\kappa}\right)^2 = 2 \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2 (1 - \cos \Theta). \quad \kappa = \frac{mc}{\hbar}. \quad (7)$$

Nichtrelativistische Behandlung des Mesons wird später erläutert werden. Dort wird gezeigt werden, daß als konsequente Definition des nichtrelativistischen Grenzfalles die Streichung von $(k/\kappa)^2$ gegen 1 zu fordern ist. Gemäß Gleichung (7) bedeutet das, daß $(\nu/\nu_0)^2(1 - \cos \Theta)$ gegen 1 zu streichen ist. Man sieht hieraus, daß für sehr kleine Winkel harte Strahlung gestreut werden kann ohne Verlassen des nichtrelativistischen Grenzfalles des Mesons. Später wird sich offenbaren, daß die Forderung der Streichung von $(k/\kappa)^2$ gegen 1 verschärft werden muß zur Streichung von $(\nu/\nu_0)^2$ gegen 1. Unsere Rechnung setzt demnach voraus: 1. nichtrelativistische Geschwindigkeiten des Mesons. 2. Nicht zu harte Strahlung.

4. Vektorielle Mesonentheorie im nichtrelativistischen Grenzfalle.

In der vektoriellen Mesonentheorie wird ein Sechsertensor durch einen Vierervektor definiert, und dann werden Ableitungen des ersteren rückgekoppelt mit dem letzteren. Die Feldgrößen unterliegen den folgenden Gleichungen bei Abwesenheit von Elektromagnetismus¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{c} \mathfrak{U} - \text{grad } v &= \kappa \mathfrak{F}; & -\frac{1}{c} \mathfrak{F} + \text{rot } \mathfrak{G} &= -\kappa \mathfrak{U}; \\ \text{rot } \mathfrak{U} &= \kappa \mathfrak{G}; & \text{div } \mathfrak{F} &= -\kappa v. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

¹⁾ H. Yukawa, S. Sakata u. M. Taketani, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan 20, 319, 1938.

Aus den Feldgleichungen (8) folgen die iterierten Wellengleichungen für die Feldgrößen:

$$\left\{ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta + \kappa^2 \right\} \begin{Bmatrix} \mathfrak{U} \\ v \\ \mathfrak{F} \\ \mathfrak{G} \end{Bmatrix} = 0. \quad (9)$$

Bei Anwesenheit von Elektromagnetismus sind die Ableitungen in Gleichung (8) durch die eichinvarianten Ableitungen zu ersetzen nach dem Schema:

$$\left. \begin{aligned} \text{div} &\rightarrow \text{div} - i\eta \mathfrak{U}; & \text{grad} &\rightarrow \text{grad} - i\eta \mathfrak{U}, \\ \text{rot} &\rightarrow \text{rot} - i\eta \mathfrak{U} \times, & \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} &\rightarrow \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + i\eta V, & \eta &= \frac{\hbar}{\hbar c}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Aus den auf diese Weise gebildeten Feldgleichungen sind jetzt die Wellengleichungen abzuleiten. Wegen der Nichtvertauschbarkeit der eichinvarianten Ableitungen entstehen Zusatzglieder in den Wellengleichungen. Es ist z. B., wenn die eichinvarianten Ableitungen durch Unterstreichung angedeutet werden:

$$\begin{aligned} \underline{\frac{\partial}{\partial x}} \underline{\frac{\partial}{\partial y}} - \underline{\frac{\partial}{\partial y}} \underline{\frac{\partial}{\partial x}} &= \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\eta \mathfrak{U}_x \right) \left(\underline{\frac{\partial}{\partial y}} - i\eta \mathfrak{U}_y \right) - \\ &\quad - \left(\underline{\frac{\partial}{\partial y}} - i\eta \mathfrak{U}_y \right) \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\eta \mathfrak{U}_x \right) \\ &= i\eta \frac{\partial}{\partial y} \mathfrak{U}_x - i\eta \frac{\partial}{\partial x} \mathfrak{U}_y = -i\eta \mathfrak{B}_z. \end{aligned} \quad (11)$$

Unterstrichene Zeit- und Ortsableitungen sind auch nicht vertauschbar:

$$\begin{aligned} \underline{\frac{\partial}{c \partial t}} \underline{\frac{\partial}{\partial x}} - \underline{\frac{\partial}{\partial x}} \underline{\frac{\partial}{c \partial t}} &= \left(\underline{\frac{\partial}{c \partial t}} + i\eta V \right) \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\eta \mathfrak{U}_x \right) - \\ &\quad - \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\eta \mathfrak{U}_x \right) \left(\underline{\frac{\partial}{c \partial t}} + i\eta V \right) \\ &= -i\eta \frac{\partial V}{\partial x} - i\eta \frac{\partial \mathfrak{U}_x}{c \partial t} = i\eta \mathfrak{E}_x. \end{aligned} \quad (12)$$

Unter Berücksichtigung dieser veränderten Verhältnisse folgen die Wellengleichungen für U und v :

$$\begin{aligned} &\left\{ \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + i\eta V \right)^2 - (\text{grad} - i\eta \mathfrak{U})^2 + \kappa^2 \right\} \mathfrak{U} \\ &= i\eta \left\{ \mathfrak{B} \times \mathfrak{U} - \mathfrak{E} v + \frac{1}{\kappa} (\text{grad} - i\eta \mathfrak{U}) (\mathfrak{E} \mathfrak{F} - \mathfrak{B} \mathfrak{G}) \right\}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} &\left\{ \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + i\eta V \right)^2 - (\text{grad} - i\eta \mathfrak{U})^2 + \kappa^2 \right\} v \\ &= -\frac{i\eta}{\kappa} \left(\underline{\frac{\partial}{c \partial t}} + i\eta V \right) (\mathfrak{E} \mathfrak{F} - \mathfrak{B} \mathfrak{G}) - i\eta \mathfrak{E} \mathfrak{U}. \end{aligned} \quad (14)$$

Für stationäre Zustände haben die Größen U, v die Form $e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ oder eine Summe solcher Glieder für ein Wellenpaket. In Gleichung (9) eingesetzt, erhält man die Dispersionsbeziehung für relativistische Materie:

$$\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 = \mathbf{k}^2 + \kappa^2. \quad (15)$$

Der nichtrelativistische Grenzfall ist dadurch charakterisiert, daß

$$\frac{\omega}{c} \approx \kappa; \quad |\mathbf{k}| \ll \kappa. \quad (16)$$

Man vollzieht den Übergang, indem die große Zeitabhängigkeit abgespalten wird. U ist durch $U e^{-i\kappa c t}$ zu ersetzen usw.

$$U \rightarrow U e^{-i\kappa c t}; \quad v \rightarrow v e^{-i\kappa c t} \text{ usw.} \quad (17)$$

Mit dieser Substitution lassen sich die Größenordnungen der Feldgrößen durch Einsetzen in die Feldgleichungen abschätzen:

$$\left. \begin{aligned} \text{rot } U &= \kappa G \rightarrow kU \approx \kappa G; \quad G \ll U, \\ \text{div } \mathcal{F} &= -\kappa v \rightarrow k\mathcal{F} \approx \kappa v; \quad v \ll \mathcal{F}, \\ \frac{1}{c} \dot{U} + \text{grad } v &= -\kappa \mathcal{F} \rightarrow \kappa U \approx \kappa \mathcal{F}; \quad U \approx \mathcal{F}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Demnach sind G, v um die Größenordnung k/κ kleiner als U, \mathcal{F} .

Für das Mesonenfeld gibt es einen Vierervektor Strom-Dichte:

$$\frac{s}{c} = Q \{ G^* \times U - \mathcal{F}^* v - G \times U^* + \mathcal{F} v^* \}, \quad (19)$$

$$e = Q \{ \mathcal{F} U^* - \mathcal{F}^* U \}. \quad (20)$$

Wenn \mathcal{F}, G durch U, v nach Gleichung (8) ausgedrückt werden, lassen sich Gleichung (19) und (20) schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{s}{c} = Q \left\{ \frac{1}{\kappa} (\text{rot } U^*) \times U - \frac{1}{\kappa} (\text{rot } U) \times U^* + \frac{1}{\kappa c} \dot{U}^* v - \frac{1}{\kappa c} \dot{U} v^* + \right. \\ \left. + \frac{1}{\kappa} (\text{grad } v^*) v - \frac{1}{\kappa} (\text{grad } v) v^* \right\}, \quad (21) \end{aligned}$$

$$e = Q \left\{ \frac{1}{\kappa c} \dot{U}^* U - \frac{1}{\kappa c} \dot{U} U^* + \frac{1}{\kappa} (\text{grad } v^*) U - \frac{1}{\kappa} (\text{grad } v) U^* \right\}. \quad (22)$$

Geht man zum nichtrelativistischen Fall über unter Benutzung der Gleichung (17), so erhält man den nicht relativistischen Strom-Dichte-Vierervektor:

$$\begin{aligned} \frac{s}{c} = Q \left\{ \frac{1}{\kappa} (\text{rot } U^*) \times U - \frac{1}{\kappa} (\text{rot } U) \times U^* + i U^* v + \right. \\ \left. + i U v^* + \frac{1}{\kappa} (\text{grad } v^*) v - \frac{1}{\kappa} (\text{grad } v) v^* \right\}; \quad (23) \end{aligned}$$

$$e = 2iQ U^* U + Q \left\{ \frac{1}{\kappa} (\text{grad } v^*) U - \frac{1}{\kappa} (\text{grad } v) U^* \right\}. \quad (24)$$

In Gleichungen (23) und (24) ist schon die nichtrelativistische Zeitableitung von \mathfrak{U} vernachlässigt worden, denn sie würde Glieder geben, die um $(k/\kappa)^2$ kleiner sind. Wenn man die höheren Glieder in (k/κ) streicht, wird Gleichung (24) sehr einfach, nämlich:

$$q = 2 i Q (\mathfrak{U}^* \mathfrak{U}). \quad (25)$$

Nur unter diesen Umständen läßt sich die Dichte einfach schreiben bzw. die Normierung in einer von uns brauchbaren Form vernünftig durchführen und die Gordon-Sommerfeldsche Methode anwenden.

Bei Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes treten Zusatzglieder im Strom auf, die auf die Einführung von eichinvarianten Ableitungen zurückzuführen sind. Der Gesamtstrom ist:

$$\begin{aligned} \frac{s}{cQ} = & \frac{1}{\kappa} (\text{rot } \mathfrak{U}^*) \times \mathfrak{U} - \frac{1}{\kappa} (\text{rot } \mathfrak{U}) \times \mathfrak{U}^* + i \mathfrak{U}^* v + i \mathfrak{U} v^* - \\ & - \frac{2 i \eta}{\kappa} \mathfrak{A} (\mathfrak{U}^* \mathfrak{U}) + \frac{i \eta}{\kappa} \mathfrak{U}^* (\mathfrak{A} \mathfrak{U}) + \frac{i \eta}{\kappa} \mathfrak{U} (\mathfrak{A} \mathfrak{U}^*). \end{aligned} \quad (26)$$

Die Glieder, die das elektrische Potential V enthalten, sind weggelassen worden, da es sich später herausstellen wird, daß das Vektorpotential \mathfrak{A} allein genügt zur vollständigen Definition der einfallenden Strahlung. Auch sind Glieder, die k/κ quadratisch enthalten, gestrichen worden. Die größten Glieder des Stromanteils I verhalten sich bestenfalls zu den größten Gliedern im Stromanteil II wie v/ν_0 ¹⁾. Glieder der nächst kleineren Größenordnung sind in Gleichung (26) schon gestrichen worden.

Die Stromglieder II sehen zunächst ganz anders aus als in der Schrödinger-Theorie, wo das \mathfrak{A} explizite enthaltende Glied parallel zum Vektorpotential steht. Das ist ja auch durchaus einleuchtend, denn das Teilchen wird zunächst von dem elektrischen Vektor der einfallenden Strahlung zum Mitschwingen gezwungen. Bei dem Meson scheinen die Verhältnisse anders zu liegen, da zu dem Glied, das dem in der Schrödinger-Theorie analog gebaut ist, zwei andere hinzutreten, die komplizierte Richtungsbeziehungen aufweisen. Diese anscheinende Diskrepanz löst sich auf, wenn v aus dem Strom eliminiert wird. Aus Gleichung (8) folgt, daß die Viererdivergenz des Viererpotentials \mathfrak{U}, v verschwindet:

$$\text{div } \mathfrak{U} + \frac{1}{c} \dot{v} = 0. \quad (27)$$

Bei Vorhandensein von Elektromagnetismus wird die Beziehung eine kompliziertere:

$$\underline{\text{div } \mathfrak{U}} + \frac{\partial}{\partial t} v = \frac{i \eta}{\kappa} (\mathfrak{B} \mathfrak{G} - \mathfrak{E} \mathfrak{H})$$

¹⁾ Abschnitt 10.

und mit $V = 0$, $v \rightarrow v e^{-i\kappa c t}$

$$\left. \begin{aligned} v &= \frac{1}{i\kappa} \operatorname{div} \mathbf{U} - \frac{\eta}{\kappa} (\mathbf{U} \mathbf{U}) + \frac{\eta}{\kappa^2} (\mathcal{E} \mathcal{F}) \\ &= \frac{1}{i\kappa} \operatorname{div} \mathbf{U} - \frac{\eta}{\kappa} (\mathbf{U} \mathbf{U}) + \frac{i\eta}{\kappa^2} (\mathcal{E} \mathbf{U}), \\ v^* &= -\frac{1}{i\kappa} \operatorname{div} \mathbf{U}^* - \frac{\eta}{\kappa} (\mathbf{U} \mathbf{U}^*) + \frac{\eta}{\kappa^2} (\mathcal{E} \mathcal{F}^*) \\ &= -\frac{1}{i\kappa} \operatorname{div} \mathbf{U}^* - \frac{\eta}{\kappa} (\mathbf{U} \mathbf{U}^*) - \frac{i\eta}{\kappa^2} (\mathcal{E} \mathbf{U}^*). \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Nach Gleichung (8) ist $\mathcal{F} = i\mathbf{U}$. Die letzten Glieder $\frac{i\eta}{\kappa^2} (\mathcal{E} \mathbf{U})$ bzw. $-\frac{i\eta}{\kappa^2} (\mathcal{E} \mathbf{U}^*)$ müssen mitgenommen werden, da sie von der Größenordnung v/v_0 sind. Einsetzen von Gleichung (28) in Gleichung (26) führt dazu, daß die beiden letzten Glieder in Gleichung (26) aufgehoben werden. Der endgültige Stromausdruck ist:

$$\frac{\mathbf{s}}{cQ} = \frac{1}{\kappa} (\operatorname{rot} \mathbf{U}^*) \times \mathbf{U} - \frac{1}{\kappa} (\operatorname{rot} \mathbf{U}) \times \mathbf{U}^* + \frac{1}{\kappa} \mathbf{U}^* \operatorname{div} \mathbf{U} - \frac{1}{\kappa} \mathbf{U} \operatorname{div} \mathbf{U}^* - \frac{2i\eta}{\kappa} \mathbf{U} (\mathbf{U}^* \mathbf{U}) + \frac{\eta}{\kappa^2} \mathbf{U} (\mathcal{E} \mathbf{U}^*) - \frac{\eta}{\kappa^2} \mathbf{U}^* (\mathcal{E} \mathbf{U}). \quad (29)$$

Die zwei letzten Glieder im Stromanteil II rühren von der Polarisierung des Mesons her.

Die Wellengleichung. In Gleichungen (25) und (29) kommt v nicht vor. Um den Stromanteil I [Gleichung (29)] zu berechnen, sind die gestörten Funktionen notwendig. Gleichung (13) ist die exakt-relativistische Wellengleichung. Sie muß noch für unseren Grenzfall spezialisiert werden. Die Substitution $\mathbf{U} \rightarrow \mathbf{U} e^{-i\kappa c t}$ bedeutet

$$\dot{\mathbf{U}} \rightarrow (\dot{\mathbf{U}} - i\kappa c \mathbf{U}) e^{-i\kappa c t}; \quad \ddot{\mathbf{U}} \rightarrow (\ddot{\mathbf{U}} - 2i\kappa c \dot{\mathbf{U}} - \kappa^2 c^2 \mathbf{U}) e^{-i\kappa c t}$$

und

$$\left\{ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \kappa^2 - (\operatorname{grad} - i\eta \mathbf{U})^2 \right\} \mathbf{U} \rightarrow \left\{ -\frac{2i\kappa}{c} \dot{\mathbf{U}} - (\operatorname{grad} - i\eta \mathbf{U})^2 \cdot \mathbf{U} \right\}. \quad (30)$$

$\ddot{\mathbf{U}}$ ist vernachlässigt worden, da die große Zeitabhängigkeit schon abgespalten war. Auf der rechten Seite von Gleichung (13) ist nur $i\eta (\mathcal{B} \times \mathbf{U})$ beizubehalten, denn die übrigen Glieder geben Anlaß zu Strombeiträgen der Größenordnung $(v/v_0)^2$. Die für unsere Zwecke zu benutzende Wellengleichung lautet:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \mathbf{U} = -i\mu (\mathcal{B} \times \mathbf{U}) + 2i\mu (\mathbf{U} \operatorname{grad}) \cdot \mathbf{U}, \quad (31)$$

wo $\mu = \frac{e\hbar}{2mc}$ das Mesonenmagneton und m die Masse des Mesons ist.

5. Der Spin des Mesons.

Das Meson kann sich in einem homogenen Magnetfeld mit der Spin-komponente 1, 0 oder -1 einstellen.

Das Glied $-i\mu(\mathfrak{B} \times \mathfrak{U})$ in Gleichung (31) ist die magnetische Energie eines magnetischen Moments, welches dem Spin 1 entspricht. Um diesen Sachverhalt einzusehen, schreibe man zunächst die vektorielle Wellengleichung (31) in ihren drei x, y, z -Komponenten auf: ($\mathfrak{B} \parallel$ zur Z -Achse, $\mathfrak{U} \parallel$ zur Y -Achse):

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta\right) u_x = i\mu \mathfrak{B}_z u_y + 2i\mu \mathfrak{U}_y \frac{\partial u_x}{\partial y}, \quad (32a)$$

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta\right) u_y = -i\mu \mathfrak{B}_z u_x + 2i\mu \mathfrak{U}_y \frac{\partial u_y}{\partial y}, \quad (32b)$$

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta\right) u_z = 2i\mu \mathfrak{U}_y \frac{\partial u_z}{\partial y}. \quad (32c)$$

Wenn man aus diesen Gleichungen drei neue für die Kombinationen $u_x + iu_y, u_x - iu_y, u_z$ bildet, so sieht man, daß jede dieser Kombinationen sich einheitlich im Magnetfeld verhält. Es werden nun zwei Größen Φ und Ψ eingeführt:

$$\frac{u_x + iu_y}{\sqrt{2}} = \Phi; \quad u_x = \frac{\Phi + \Psi}{\sqrt{2}}, \quad (33a)$$

$$\frac{u_x - iu_y}{\sqrt{2}} = \Psi; \quad u_y = \frac{\Phi - \Psi}{\sqrt{2}i}. \quad (33b)$$

Die Wellengleichungen für magnetisch-einheitliche Materie sind:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta\right) \Phi = \mu \mathfrak{B}_z \Phi + 2i\mu \mathfrak{U}_y \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad (34a)$$

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta\right) \Psi = -\mu \mathfrak{B}_z \Psi + 2i\mu \mathfrak{U}_y \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \quad (34b)$$

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta\right) u_z = 2i\mu \mathfrak{U}_y \frac{\partial u_z}{\partial y}. \quad (34c)$$

$$\text{Spin } 1 \text{ heißt } \Psi \neq 0, \quad \Phi = 0, \quad u_z = 0 \quad (35a)$$

$$\text{Spin } -1 \quad „ \quad \Psi = 0, \quad \Phi \neq 0, \quad u_z = 0 \quad (35b)$$

$$\text{Spin } 0 \quad „ \quad \Psi = 0, \quad \Phi = 0, \quad u_z \neq 0 \quad (35c)$$

6. Normierung der Funktionen.

Gleichung (25) ist der Ausdruck für die Dichte, und in unserer Näherung führt er zwangsläufig auf eine Normierung von U . Durch Ausführung des skalaren Produktes kann die Dichte in den Komponenten von U geschrieben werden:

$$\rho = 2iQ(u_x^* u_x + u_y^* u_y + u_z^* u_z)$$

und vermittelt Gleichung (33a) und (33b) in Form

$$\frac{Q}{2iQ} = \Phi^* \Phi + \Psi^* \Psi + \mathcal{U}_z^* \mathcal{U}_z. \quad (36)$$

Die Dichte setzt sich aus den Dichten der drei möglichen Spinzustände des Mesons zusammen. Für die ungestörten Funktionen gilt:

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= \varphi e^{i(kz - \omega t)}, \\ \Psi &= \xi e^{i(kz - \omega t)}, \\ \mathcal{U}_z &= \mathcal{U}_z e^{i(kz - \omega t)}. \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Die Normierung soll so vorgenommen werden, daß

$$\Phi^* \Phi = \Psi^* \Psi = \mathcal{U}_z^* \mathcal{U}_z = P^2 \quad (38)$$

mit $P^2 = (1/2\pi)^3$ wird.

7. Bezugssystem.

Die x -Richtung soll die Fortschreitungsrichtung der einfallenden Strahlung sein. Zunächst sei diese Strahlung linear polarisiert (in der y -Richtung). Die Fortpflanzungsrichtung der gestreuten Strahlung bzw. die Bewegung des Rückstoßmesons sind durch δ bzw. $\bar{\delta}$ bestimmt. Die linear polarisierte einfallende Strahlung kann vollkommen durch das Vektorpotential

$$\mathcal{U}_y = 2a \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{z}{\lambda} \right) = a \{ e^{2\pi i (\nu t - z/\lambda)} + e^{-2\pi i (\nu t - z/\lambda)} \} \quad (39)$$

$$\mathcal{U}_x = \mathcal{U}_z = 0$$

bestimmt werden, woraus für die Feldstärken folgt:

$$\mathcal{E}_y = \mathcal{B}_z = -\frac{2\pi i}{\lambda} a \{ e^{2\pi i (\nu t - z/\lambda)} - e^{-2\pi i (\nu t - z/\lambda)} \}. \quad (40)$$

8. Spinübergänge.

Um die Matrixelemente des Stromes [Gleichung (26)] ausrechnen zu können, sind die Komponenten der Vektoren \mathcal{U}_0^* und \mathcal{U} nötig. Diese Komponenten sollen ausgedrückt werden in den Größen, die sich einheitlich im Magnetfeld verhalten:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{U}_x &= \frac{\Phi + \Psi}{\sqrt{2}}, & \mathcal{U}_{0x} &= \frac{\Phi_0^* + \Psi_0^*}{\sqrt{2}}, & \mathcal{U}_{0z} &= \mathcal{U}_{0z}^*, \\ \mathcal{U}_y &= \frac{\Phi - \Psi}{\sqrt{2}i}, & \mathcal{U}_{0y} &= \frac{\Psi_0^* - \Phi_0^*}{\sqrt{2}i}, & \mathcal{U}_z &= \mathcal{U}_z. \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Es gibt drei Spineinstellungsmöglichkeiten im Anfangszustand (\mathcal{U}_0) und im Endzustand (\mathcal{U}). Es bestehen daher neun Spinübergangselemente.

Anfangszustände:

Endzustände:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Spin } 1 & \Phi_0^* = 0, \Psi_0^* \neq 0, \mathcal{U}_{0z}^* = 0, \Phi = 0, \Psi \neq 0, \mathcal{U}_z = 0, \\
 \text{Spin } 0 & \Phi_0^* = 0, \Psi_0^* = 0, \mathcal{U}_{0z}^* \neq 0, \Phi = 0, \Psi = 0, \mathcal{U}_z \neq 0, \\
 \text{Spin } -1 & \Phi_0^* \neq 0, \Psi_0^* = 0, \mathcal{U}_{0z}^* = 0, \Phi \neq 0, \Psi = 0, \mathcal{U}_z = 0.
 \end{array} \quad (42)$$

Diese neun möglichen Spinübergänge müssen getrennt behandelt werden. Aus den Übergangsströmen wird das elektrische Feld der gestreuten Strahlung nach Gleichung (1) berechnet. Die Ströme, bzw. die elektrischen Felder, die von diesen Spinübergängen herrühren, können nicht einfach überlagert werden, denn das würde einer kohärenten Überlagerung entsprechen. Vielmehr müssen die Quadrate der Matrixelemente (d. h. \mathfrak{E}^2) überlagert werden.

Die physikalische Lage ist folgendermaßen. Die Strahlung trifft auf ein Meson, welches dreier Spinzustände fähig ist. Im Endzustand befindet sich das Meson in einem der drei Spinzustände. Man kann es sich so vorstellen, daß die Strahlung auf einem Schwarm von Mesonen auftritt, wobei den drei Spinzuständen gleiches Gewicht zuzuschreiben ist. Die Intensität der gestreuten Strahlung für die neun möglichen Spinübergänge wird inkohärent überlagert, und man mittelt über den Spin des Anfangszustandes, da einer der Spins des Mesons vor der Wechselwirkung existiert (das Ergebnis wird durch 3 geteilt). Über den Spin des Endzustandes wird summiert, da man sich nicht für eine bestimmte Polarisation des Rückstoßmesons interessiert.

9. Stromanteil II.

Dieser Anteil ist nach Gleichung (29):

$$\frac{s}{cQ} = -\frac{2i\eta}{\kappa} \mathfrak{U}(\mathcal{U}_0^* \mathcal{U}) + \frac{\eta}{\kappa^2} (\mathfrak{U}(\mathfrak{E} \mathcal{U}_0^*) - \mathcal{U}_0^* \langle \mathfrak{E} \mathcal{U} \rangle). \quad (43)$$

Es sind die ungestörten Funktionen einzusetzen [nach Gleichung (37) und (38) für die Endzustände — und die analogen Größen für den Anfangszustand]. Wenn der Strom in seinen Komponenten geschrieben wird, stellt es sich heraus, daß für die y -Komponente die zwei von der Polarisation des Mesons herrührenden Glieder kleinerer Größenordnung verschwinden, und es bleibt nur der große Teil übrig, der dem des spinlosen Teilchens analog gebaut ist. Für \mathfrak{U} und \mathfrak{E} sind die Gleichungen (39) und (40) einzusetzen. Man erhält somit Glieder, die die Zeitabhängigkeit $e^{i[2\pi\nu - (\omega - \omega_0)]t}$ bzw. $e^{-i[2\pi\nu + (\omega - \omega_0)]t}$ aufweisen. Nur diejenigen Glieder werden beibehalten, die die erste Zeitabhängigkeit haben, denn sie entsprechen dem

Energiesatz bei dem Compton-Effekt. In dem was folgt, soll also nur diesen Gliedern Rechnung getragen werden. Der Stromanteil II lautet in Komponenten

$$\frac{\varepsilon_y \kappa}{2 i \eta c Q P^2} = -a \{ \varphi_0^* \varphi + \zeta_0^* \zeta + u_{0z}^* u_z \} e^{i(\mathfrak{R} - \mathfrak{I}_0, \mathfrak{r})} e^{i[2\pi\nu - (\omega - \omega_0)]t}, \quad (44)$$

$$\frac{\varepsilon_x \kappa (\kappa \lambda)}{2 \pi c \eta Q P^2} = -a \{ \zeta_0^* \zeta - \varphi_0^* \varphi \} e^{i(\mathfrak{R} - \mathfrak{I}_0, \mathfrak{r})} e^{i[2\pi\nu - (\omega - \omega_0)]t}, \quad (45)$$

$$\frac{\varepsilon_z \kappa (\kappa \lambda) \sqrt{2}}{2 \pi c \eta Q P^2} = -a \{ \zeta_0^* u_z - \varphi_0^* u_x + u_{0z}^* \zeta - u_{0x}^* \varphi \} e^{i(\mathfrak{R} - \mathfrak{I}_0, \mathfrak{r})} e^{i[2\pi\nu - (\omega - \omega_0)]t}, \quad (46)$$

wo $\mathfrak{R} = \mathfrak{r} - \frac{2\pi}{\lambda} e_x$ und e_x der Einheitsvektor in der x -Richtung ist.

Die y -Komponente allein verursacht einen Querschnitt, der genau mit dem des spinlosen Teilchens der Schrödinger-Theorie übereinstimmt. Alle anderen Stromglieder sind um ν/ν_0 kleiner als dieses Glied.

Von den neun möglichen Spinübergängen kommen im Stromanteil nur sieben vor. Es fehlen die zwei Übergänge: Spin 1 \rightarrow Spin -1, Spin -1 \rightarrow Spin 1.

10. Stromanteil I.

Dieser Anteil ist nach Gleichung (29):

$$\frac{\varepsilon \kappa}{c Q} = (\text{rot } \mathfrak{U}_0^*) \times \mathfrak{U} - (\text{rot } \mathfrak{U}) \times \mathfrak{U}_0^* + \mathfrak{U}_0^* \text{div } \mathfrak{U} - \mathfrak{U} \text{div } \mathfrak{U}_0^*. \quad (47)$$

In diesem Stromanteil sind die gestörten Funktionen einzusetzen. Der Einfluß des elektromagnetischen Feldes läßt sich aus den Wellengleichungen Gleichung (34) erblicken.

Die Bestimmung der gestörten Funktionen ist elementar, und erfolgt im wesentlichen wie in der Schrödinger-Theorie¹⁾. Die beiden Störungsterme auf der rechten Seite der Gleichung (34) sind für nicht zu kleine Winkel von derselben Größenordnung.

Die Wellengleichung für Φ ist nach Gleichung (34a):

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \Phi = \mu \mathfrak{B}_z \Phi + 2i\mu \mathfrak{U}_y \frac{\partial \Phi}{\partial y}.$$

Die rechte Seite wird als Störung behandelt. \mathfrak{B}_z und \mathfrak{U}_y sind durch ihre Werte nach Gleichung (39) und (40) zu ersetzen. Für Φ wird auf der rechten

¹⁾ A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien II, 1939, S. 571.

Seite der ungestörte Wert eingesetzt. Die Gleichung läßt sich dann exakt lösen.

$$\begin{aligned} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \Phi' &= -2\mu a \left(\frac{\pi i}{\lambda} + k_y \right) \varphi e^{i(\mathcal{R} \tau)} e^{i(2\pi\nu - \omega)t} + \\ &\quad + 2\mu a \left(\frac{\pi i}{\lambda} - k_y \right) \varphi e^{i(\mathcal{R}' \tau)} e^{-i(2\pi\nu + \omega)t}, \\ \left. \begin{aligned} \mathcal{R} &= \mathfrak{T} - \frac{2\pi}{\lambda} e_x, \\ \mathcal{R}' &= \mathfrak{T} + \frac{2\pi}{\lambda} e_x. \end{aligned} \right\} \quad (48) \end{aligned}$$

Für die gestörte Funktion geht man in die Gleichung mit dem Ansatz:

$$\Phi' = \Phi + P_1 e^{i(\mathcal{R} \tau)} e^{i(2\pi\nu - \omega)t} + P_2 e^{i(\mathcal{R}' \tau)} e^{-i(2\pi\nu + \omega)t}$$

und erhält:

$$\begin{aligned} \Phi' &= \varphi e^{i(k\tau - \omega t)} + 2\mu a \frac{\pi i/\lambda + k_y}{L_1} \varphi e^{i(\mathcal{R} \tau)} e^{i(2\pi\nu - \omega)t} + \\ &\quad + 2\mu a \frac{\pi i/\lambda - k_y}{L_2} \varphi e^{i(\mathcal{R}' \tau)} e^{-i(2\pi\nu + \omega)t}, \end{aligned}$$

wo

$$L_1 = \hbar(2\pi\nu - \omega) + \frac{\hbar^2}{2m} |\mathcal{R}|^2 = \hbar\nu \left\{ 1 - \frac{k_x}{\kappa} + \frac{\pi}{\lambda\kappa} \right\}$$

$$L_2 = \hbar(2\pi\nu + \omega) - \frac{\hbar^2}{2m} |\mathcal{R}'|^2 = \hbar\nu \left\{ 1 - \frac{k_x}{\kappa} - \frac{\pi}{\lambda\kappa} \right\}.$$

- Nur der größte Term von L_1 bzw. L_2 darf genommen werden, da sonst Glieder in $(\nu/\nu_0)^2$ entstehen würden, die schon anderswo vernachlässigt worden sind. Es ist daher $L_1 = L_2 = \hbar\nu$ zu setzen. Die anderen Funktionen lassen sich vollkommen analog berechnen. Die gestörten Funktionen sind:

$$\begin{aligned} \Phi' &= \varphi e^{i(k\tau - \omega t)} + \frac{2\mu a}{\hbar\nu} (\pi i/\lambda + k_y) \varphi e^{i(\mathcal{R} \tau)} e^{i(2\pi\nu - \omega)t} + \\ &\quad + \frac{2\mu a}{\hbar\nu} (\pi i/\lambda - k_y) \varphi e^{i(\mathcal{R}' \tau)} e^{-i(2\pi\nu + \omega)t}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi' &= \zeta e^{i(k\tau - \omega t)} + \frac{2\mu a}{\hbar\nu} \left(-\frac{\pi i}{\lambda} + k_y \right) \zeta e^{i(\mathcal{R} \tau)} e^{i(2\pi\nu - \omega)t} - \\ &\quad - \frac{2\mu a}{\hbar\nu} \left(\frac{\pi i}{\lambda} + k_y \right) \zeta e^{i(\mathcal{R}' \tau)} e^{-i(2\pi\nu + \omega)t}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{U}'_x &= u_x e^{i(k\tau - \omega t)} + \frac{2\mu a}{\hbar\nu} k_y u_x e^{i(\mathcal{R} \tau)} e^{i(2\pi\nu - \omega)t} - \\ &\quad - \frac{2\mu a}{\hbar\nu} k_y u_x e^{i(\mathcal{R}' \tau)} e^{-i(2\pi\nu + \omega)t}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_0^* &= \varphi_0^* e^{-i(k_0\tau - \omega_0 t)} + \frac{2\mu a}{\hbar\nu} \left(-\frac{\pi i}{\lambda} + k_{0y} \right) \varphi_0^* e^{-i(\mathcal{R}_0 \tau)} e^{-i(2\pi\nu - \omega_0)t} + \\ &\quad + \frac{2\mu a}{\hbar\nu} \left(-\frac{\pi i}{\lambda} - k_{0y} \right) \varphi_0^* e^{-i(\mathcal{R}'_0 \tau)} e^{i(2\pi\nu + \omega_0)t}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_0^* = & \zeta_0^* e^{-i(k_0 \tau - \omega_0 t)} + \frac{2\mu a}{\hbar \nu} \left(\frac{\pi i}{\lambda} + k_{0y} \right) \zeta_0^* e^{-i(R_0 \tau)} e^{-i(2\pi \nu - \omega_0) t} - \\ & - \frac{2\pi a}{\lambda \nu} \left(-\frac{\pi i}{\lambda} + k_{0y} \right) \zeta_0^* e^{-i(R_0' \tau)} e^{i(2\pi \nu + \omega_0) t}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_{0z}^* = & u_{0z}^* e^{-i(k_0 \tau - \omega_0 t)} + \frac{2\mu a}{\hbar \nu} k_{0y} u_{0z}^* e^{-i(R_0 \tau)} e^{-i(2\pi \nu - \omega_0) t} - \\ & - \frac{2\mu a}{\hbar \nu} k_{0y} u_{0z}^* e^{-i(R_0' \tau)} e^{i(2\pi \nu + \omega_0) t}. \end{aligned}$$

Der Stromausdruck Gleichung (47) weist verhältnismäßig komplizierte Richtungsbeziehungen auf. Die xyz -Komponenten werden gesondert aufgeschrieben. Dann werden die Größen Φ , Ψ usw. nach Gleichung (41) eingeführt. Indem nur diejenigen Glieder beibehalten werden, die zur gewünschten Zeitabhängigkeit führen, setzt man die Werte für die gestörten Funktionen ein. Ähnlich wie für den Stromanteil II ist der Stromanteil I zusammengesetzt aus Bestandteilen für die einzelnen Spinübergänge. Für die drei Komponenten des Stromes kommen, ähnlich wie im Stromanteil II, sieben der möglichen neun Spinübergänge vor.

Zusammenfassend betrachtet, setzt sich der Strom zusammen aus einem großen Teil, die y -Komponente des Stromanteils II [Gleichung (44)], und dem übrigen Teil, der nur Glieder enthält, die um ν/ν_0 kleiner als der große Teil sind.

Für die Übergänge $\zeta_0^* \zeta$, $\varphi_0^* \varphi$, $u_{0z}^* u_z$ sind Glieder vorhanden, die gleich dem Stromanteil I des spinlosen Teilchens nach der Schrödinger-Theorie gebaut sind — sie sind für ein anfangs ruhendes Teilchen parallel der Fortpflanzungsrichtung der gestreuten Strahlung, und liefern daher keinen Beitrag zur gestreuten Strahlung nach Gleichung (1).

Die Berechnung der Beiträge der Stromglieder zu dem elektrischen Feld des gestreuten Lichtes erfolgt nun nach Gleichung (1). Die Integrale lassen sich nicht direkt nach Gleichung (1) auswerten, denn es treten die bekannten Divergenzschwierigkeiten eines freien Teilchens auf. Unser ebener Wellenansatz für das Teilchen im Anfangs- und im Endzustand hat natürlich zur Folge, daß die Wellenzahlen bzw. Impulse genau festgelegt sind. Nach der Ungenauigkeitsrelation erfolgt dann eine vollkommene Unbestimmtheit hinsichtlich der Lage des Teilchens. Die physikalische Lage ist ja die, daß ein Lichtquant auf ein Teilchen trifft, das mehr oder weniger in einem begrenzten Raum zu finden ist. Nach der Ungenauigkeitsbeziehung sind offenbar den Wellenzahlen ein Spielraum zu gestatten.

Sommerfeld¹⁾ führt die nach der Schrödinger-Theorie analog auftretenden Integrale aus unter Benutzung von Zackenfunktionen. In unserem Falle tritt nichts neues hinzu, und sein Verfahren kann hier unverändert übernommen werden. Die Eigenschaft der Zackenfunktion führt dazu, daß \mathfrak{f}_0 überall gleich 0 gesetzt werden muß. Das vereinfacht die Stromausdrücke sehr.

Die Verschmierung der Wellenzahl des Anfangszustandes hat als Folgerung eine Verschmierung der Wellenzahl des Endzustandes, denn beide stehen miteinander in Beziehung. Es muß also auch über die Wellenzahl \mathfrak{f} integriert werden. Da die Überlagerung für alle zugelassenen \mathfrak{f} -Werte inkohärent erfolgt, muß über $\overline{\mathfrak{E}^2}$ integriert werden, das Zeitmittel von \mathfrak{E}^2 . Die Integrationsvariable \mathfrak{f} wird durch \mathfrak{f}_0 ersetzt, indem noch die zugehörige Funktional-Determinante hinzugefügt wird. Diese ist nach Sommerfeld $\frac{\nu'}{\nu} \frac{E}{m c^2}$, also gleich $\frac{\nu'}{\nu}$, um in Einklang mit unserer Näherung zu bleiben.

Nachdem die Integration nach \mathfrak{f} durchgeführt ist, werden die Anteile, die von den verschiedenen Spinübergängen herkommen, überlagert. Die Überlagerung ist dabei inkohärent, denn es sind die Ausdrücke der Intensitäten.

11. Berechnung der Intensität der Streustrahlung.

Der Übergangstrom, zusammenfassend geschrieben, lautet:

$$\mathfrak{s} = K_1 \mathbf{e}_y + K_2 \vec{\delta} + K_3 \mathbf{e}_x + K_4 \mathbf{e}_y + K_5 \mathbf{e}_z, \quad (50)$$

wo K_1 der größte Beitrag ist [Gleichung (44)], K_2 der Beitrag, der parallel zu $\vec{\delta}$ steht, K_3, K_4, K_5 die vom Spin herrührenden Beiträge sind und $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ die Einheitsvektoren in den Koordinatenrichtungen.

In Gleichung (1) muß der zu $\vec{\delta}$ senkrecht stehende Teil des Übergangstromes eingesetzt werden.

Nun ist

$$\mathfrak{s} = (\mathfrak{s} \vec{\delta}) \vec{\delta} + \mathfrak{s}_\perp,$$

also:

$$\mathfrak{s}_\perp = \mathfrak{s} - (\mathfrak{s} \vec{\delta}) \vec{\delta}. \quad (51)$$

Einsetzen von Gleichung (50) in Gleichung (51) ergibt:

$$\mathfrak{s}_\perp = (K_1 + K_4) \{\mathbf{e}_y - \delta_y \vec{\delta}\} + K_3 \{\mathbf{e}_x - \delta_x \vec{\delta}\} + K_5 \{\mathbf{e}_z - \delta_z \vec{\delta}\}. \quad (52)$$

¹⁾ A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien 1939, S. 575, 583.

Die Ausführung von Gleichung (1) bedeutet im wesentlichen, daß s_{\perp} mit einem Faktor versehen wird:

$$\mathfrak{E} \sim i s_{\perp} + \text{Konj.} \quad (53)$$

In allen unseren Größen steckt noch der Faktor Q . Nach Gleichung (36) ist aber zu setzen $2iQ = e$. Der Term K_1 ist dann reell. Mit der Bezeichnung $K_3 = K'_3 + iK''_3$ usw. wird Gleichung (53), wenn der Wert von s_{\perp} nach Gleichung (52) eingesetzt ist:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E} \sim & -2(K_1 + K'_4) \{e_y - \delta_y \vec{\delta}\} \sin \alpha - 2K''_4 \{e_y - \delta_y \vec{\delta}\} \cos \alpha - \\ & - 2K'_3 \{e_x - \delta_x \vec{\delta}\} \sin \alpha, \\ & - 2K''_3 \{e_x - \delta_x \vec{\delta}\} \cos \alpha - 2K'_5 \{e_z - \delta_z \vec{\delta}\} \sin \alpha - \\ & - 2K''_5 \{e_z - \delta_z \vec{\delta}\} \cos \alpha, \quad (54) \end{aligned}$$

wo

$$\alpha = 2\pi\nu' \left(T - \frac{R}{c} \right) \quad (55)$$

ist.

In den Stromausdrücken für die einzelnen Spinübergänge sind noch Phasenfaktoren vorhanden. Sie dürfen nichts ausmachen. Diese willkürlichen Faktoren können mit in α der Gleichung (55) aufgenommen werden. An der Mittelung von \mathfrak{E}^2 über die Zeit wird nichts geändert.

Der nächste Schritt in der Rechnung ist der, daß das Zeitmittel von \mathfrak{E}^2 gebildet wird. Da diejenigen Glieder, die $\sin \alpha \cos \alpha$ enthalten, bei der Zeitmittelung verschwinden, sind nur die Glieder von Belang, die $\sin^2 \alpha$ bzw. $\cos^2 \alpha$ enthalten. Die Mittelung über die Zeit ergibt:

$$\overline{\sin^2 \alpha} = \overline{\cos^2 \alpha} = \frac{1}{2}.$$

Das Zeitmittel für einen Übergang ist demnach:

$$\begin{aligned} \overline{\mathfrak{E}^2} \sim & (K_1 + K'_4)^2 (1 - \delta_y^2) - K'_5 (K_1 + K'_4) \delta_y \delta_z - K'_3 (K_1 + K'_4) \delta_x \delta_y + \\ & + K_3'^2 (1 - \delta_x^2) + K_5'^2 (1 - \delta_z^2) - K'_3 K'_5 \delta_x \delta_z + K_4''^2 (1 - \delta_y^2) + \\ & + K_3''^2 (1 - \delta_x^2) + K_5''^2 (1 - \delta_z^2) - K'_4 K_3'' \delta_x \delta_y - K'_4 K_5'' \delta_y \delta_z - \\ & - K_3'' K_5'' \delta_x \delta_z. \quad (56) \end{aligned}$$

Das größte Glied ist im ersten Term von Gleichung (56) enthalten, und zwar K_1^2 . Da nur diejenigen Glieder, die um ν/ν_0 kleiner als dieses größte Glied sind, beibehalten werden dürfen, um mit unserer nichtrelativistischen Näherung in Einklang zu bleiben, haben nur solche Terme in Gleichung (56) einen Sinn, die K_1 enthalten.

Für $\mathfrak{k}_0 = 0$ sind die Ströme, unter Weglassung der Glieder, die unter K_2 der Gleichung (50) zusammengefaßt sind:

$$\begin{aligned} \frac{s_x \kappa \hbar \nu}{2 i Q c \mu a P^2} = & i \zeta_0^* \zeta \left[k_y \mathfrak{R}_y + 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \right] - i \varphi_0^* \varphi \left[k_y \mathfrak{R}_y + 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \right] + \\ & + \frac{\zeta_0^* u_z}{\sqrt{2}} \left[k_y \mathfrak{R}_x + \frac{i\pi}{\lambda} k_x \right] + \frac{\varphi_0^* u_z}{\sqrt{2}} \left[k_y \mathfrak{R}_x - \frac{i\pi}{\lambda} k_x \right] + \\ & + \frac{u_{0z}^* \zeta}{\sqrt{2}} \left[-k_y \mathfrak{R}_x + \frac{i\pi}{\lambda} \mathfrak{R}_x \right] + \frac{u_{0z}^* \varphi}{\sqrt{2}} \left[-k_y \mathfrak{R}_x - \frac{i\pi}{\lambda} \mathfrak{R}_x \right]. \quad (57) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{s_y \kappa \hbar \nu}{2 i Q c \mu a P^2} = & -i \zeta_0^* \zeta [k_y \mathfrak{R}_x] + i \varphi_0^* \varphi [k_y \mathfrak{R}_x] + \frac{\zeta_0^* u_z}{\sqrt{2}} \left[\frac{\pi}{\lambda} k_x - i k_y \mathfrak{R}_x \right] + \\ & + \frac{\varphi_0^* u_z}{\sqrt{2}} \left[\frac{\pi}{\lambda} k_x + i k_y \mathfrak{R}_x \right] - \frac{u_{0z}^* \zeta}{\sqrt{2}} \left[\frac{\pi}{\lambda} \mathfrak{R}_x + i k_y \mathfrak{R}_x \right] + \\ & + \frac{u_{0z}^* \varphi}{\sqrt{2}} \left[-\frac{\pi}{\lambda} \mathfrak{R}_x + i k_y \mathfrak{R}_x \right]. \quad (58) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{s_z \kappa \hbar \nu}{2 i Q c \mu a P^2} = & \frac{\zeta_0^* u_z}{\sqrt{2}} \left[-k_y (\mathfrak{R}_x - i \mathfrak{R}_y) - \frac{i\pi}{\lambda} (\mathfrak{R}_x - i \mathfrak{R}_y) + \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 i \right] + \\ & + \frac{\varphi_0^* u_z}{\sqrt{2}} \left[-k_y (\mathfrak{R}_x + i \mathfrak{R}_y) + \frac{i\pi}{\lambda} (\mathfrak{R}_x + i \mathfrak{R}_y) - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 i \right] + \\ & + \frac{u_{0z}^* \zeta}{\sqrt{2}} \left[k_y (\mathfrak{R}_x + i \mathfrak{R}_y) - \frac{i\pi}{\lambda} (\mathfrak{R}_x + i \mathfrak{R}_y) + \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 i \right] + \\ & + \frac{u_{0z}^* \varphi}{\sqrt{2}} \left[k_y (\mathfrak{R}_x - i \mathfrak{R}_y) + \frac{i\pi}{\lambda} (\mathfrak{R}_x - i \mathfrak{R}_y) - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 i \right]. \quad (59) \end{aligned}$$

Gleichung (56) ist nun für die sieben vorkommenden Übergänge zu berechnen, und zwar sind nur die Glieder wichtig, die die Kombinationen $K_1 K'_3$, $K_1 K'_4$, $K_1 K'_5$ enthalten. Nach den Gleichungen (57), (58) und (59) sind aber solche Kombinationen für keinen Übergang vorhanden. K_1 ist nur für die Übergänge $\zeta_0^* \zeta$, $\varphi_0^* \varphi$, $u_{0z}^* u_z$ vorhanden. Für diese Fälle sind nur die imaginären Teile von K_3 , K_4 , K_5 von Null verschieden. Für die Übergänge, bei denen sich der Spin verändert, sind zwar die realen Teile von K_3 , K_4 , K_5 von Null verschieden, aber für diese sind $K_1 = 0$.

12. Ergebnisse.

Kapitel 11 beweist, daß der Spin in der von uns durchgeführten Näherung keinen Einfluß ausübt. Nur der Strom Gleichung (44) gibt einen Beitrag. Für die drei Übergänge $\zeta_0^* \zeta$, $\varphi_0^* \varphi$, $u_{0z}^* u_z$ summiert und durch 3 geteilt, erhält man für das Verhältnis der Intensitäten der gestreuten zur einfallenden Strahlung:

$$\left(\frac{e^2}{m c^2} \right)^2 \left(\frac{\nu'}{\nu} \right)^2 \frac{\sin^2 \Theta_\nu}{R^2}, \quad (60)$$

wo Θ_ν der Winkel zwischen \mathfrak{A} und $\vec{\delta}$ ist.

Dieses Verhältnis stimmt genau überein mit dem Ergebnis für Teilchen mit dem Spin 0 und Spin $\frac{1}{2}$ in der nichtrelativistischen Näherung. Gleichung (60) gilt für polarisierte Strahlung. Für unpolarisierte Strahlung wird Gleichung (60):

$$\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{m c^2} \right)^2 \left(\frac{\nu'}{\nu} \right)^3 (1 + \cos^2 \vartheta) \frac{1}{R^2}, \quad (61)$$

wo ϑ die Ablenkung ist.

Um zu dem differentiellen Wirkungsquerschnitt überzugehen, muß Gleichung (61) mit $\frac{\nu'}{\nu} 2 \pi R^2 \sin \vartheta d\vartheta$ multipliziert werden.

Der Wirkungsquerschnitt ist demnach:

$$dQ = \pi \left(\frac{e^2}{m c^2} \right)^2 \left(\frac{\nu'}{\nu} \right)^3 (1 + \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta. \quad (62)$$

Das ist die Thomson-Formel, multipliziert mit dem Faktor $(\nu'/\nu)^2$. Nun ist im Einklang mit der Näherung:

$$\left(\frac{\nu'}{\nu} \right)^2 = \left\{ \frac{\nu + (\nu' - \nu)}{\nu} \right\}^2 = 1 + 2 \frac{\nu' - \nu}{\nu}.$$

Aber nach Gleichung (5) ist

$$\frac{\nu - \nu'}{\nu} = \frac{\nu}{\nu_0} (1 - \cos \vartheta).$$

Der Wirkungsquerschnitt ist schließlich im nichtrelativistischen Grenzfall:

$$dQ = \pi \left(\frac{e^2}{m c^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \vartheta) \left\{ 1 - \frac{2\nu}{\nu_0} (1 - \cos \vartheta) \right\} \sin \vartheta d\vartheta. \quad (63)$$

Für das Dirac-Elektron, also Spin $\frac{1}{2}$, gilt auch Gleichung (63) in dieser Näherung¹⁾. Für das Schrödinger-Teilchen ist Gleichung (63) auch das Ergebnis [(vgl. Gleichung (3)].

Wir können also zusammenfassend behaupten, daß der Wirkungsquerschnitt der Gleichung (63) für Spin 0, Spin $\frac{1}{2}$ und Spin 1 in der nichtrelativistischen Näherung gilt, mit der Einschränkung, daß für den Spin 1 die Forderung nichtrelativistischer Geschwindigkeiten des Rückstoßteilchens im Falle kleiner Ablenkungswinkel der Strahlung dahin verschärft werden muß, daß auch die Strahlung nicht zu hart sei, $[(\nu/\nu_0)^2 \text{ gegen } 1 \text{ zu streichen} - \text{siehe Kapitel 9}]$.

Den Herren Prof. Heisenberg und Hund möchte ich herzlich danken für die mir gegebenen Arbeitsmöglichkeiten am Leipziger Institut. Zu ganz besonderem Dank bin ich Herrn Prof. Hund verpflichtet. Sein ständiges Interesse und seine wertvolle Hilfe waren unerlässlich für die Lösung des Problems.

¹⁾ A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien II, S. 600.

Zur spektralen Empfindlichkeitsverteilung von Selen-Sperrschichtzellen.

Von F. Eckart und A. Schmidt, Prag.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1941.)

Der Einfluß metallischer Fremdbeimengungen (Cd) auf die spektrale Empfindlichkeitsverteilung von Selen-Sperrschichtzellen wird untersucht. Geringe Cd-Zusätze machen sich in einer Verflachung des langwelligen Abfalls der Selenverteilung bemerkbar. Bei größeren Cd-Zusätzen tritt, wie bereits früher von Görlich beobachtet, neben dem Selen-Maximum ein zweites bei $0,7 \mu\text{m}$ auf. — Sowohl die Eigenschaften der Randschicht, wie die für reine CdSe-Sperrschicht- und Widerstandszellen ermittelten spektralen Verteilungen sprechen dafür, daß in die im übrigen unveränderte Selenschicht CdSe-Bezirke eingebaut werden. Diese Bezirke sind ebenfalls lichtelektrisch wirksam und ihre Verteilung überlagert sich der Selenverteilung. Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen dann auch, daß bei der Wärmebehandlung heterogene CdSe-Bezirke gebildet werden.

1. Einleitung.

Im Sperrschichteffekt beobachtet man, wie im Becquerel-Effekt, Folgen innerer lichtelektrischer Wirkung, d. h. Elektronenabspaltung bei Lichtabsorption. Die spektrale Verteilung der inneren lichtelektrischen Wirkung ist eng mit der optischen Absorption des Grundgitters verknüpft. Bei Cu_2O -Becquerel-Zellen¹⁾, PbS-Nadelkontakten²⁾ und Selen-Sperrschichtzellen³⁾ ist lichtelektrische Elektronenabspaltung im Eigenabsorptionsgebiet festgestellt. Es spricht jedoch vieles dafür, daß die Lichtabsorption nur dann zu innerer Elektronenabspaltung führt, wenn Störstellen vorhanden sind. Die spektrale Verteilung der Lichtwirkung scheint weitgehend unabhängig von der Ausbeute zu sein; die Ausbeute ist aber abhängig von Art und Konzentration der Störstellen.

Welcher Art die Störstellen sind, die zu innerer lichtelektrischer Wirkung führen, können wir heute noch nicht sagen. Viele Ergebnisse sprechen dafür, daß gitterfremde Störstellen weniger Einfluß auf die innere Elektronenabspaltung (lichtelektrische und thermische) haben als strukturelle Störungen, insbesondere Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Beim Selen kommen dem Defekthalbleitungscharakter⁴⁾ entsprechend nichtmetallische Fremdbeimengungen oder atomare und molekulare Störstellen in Betracht. Ohne Beweise bringen zu können, halten wir atomare oder molekulare Störstellen für wahrscheinlicher⁵⁾.

¹⁾ G. Falz, Ann. d. Phys. 30, 193, 1937. — ²⁾ Fr. Fischer, B. Gudden u. M. Treu, Phys. ZS. 39, 127, 1938. — ³⁾ A. Schröppel, Erlanger Ber. 70, 87, 1938. — ⁴⁾ F. Eckart u. A. Kittel, Naturwissensch. 29, 371, 1941. — ⁵⁾ Im Schrifttum wird beispielsweise einwertiges Selen beschrieben.

Nun ist von anderer Seite angegeben¹⁾, daß Cd- oder Sn-Beimengungen im Selengitter Störstellen bilden, die die Elektronenterme in Selen-Sperrschichtzellen so beeinflussen, daß neben dem Selen-Maximum in der spektralen Verteilung bei „Cd-Störstellen“ ein zweites bei etwa $0,71\text{ }\mu\text{m}$ auftritt. Es fragt sich jedoch, ob hier wirklich Cd-Störstellen im Selengitter vorliegen, oder ob auch in diesem Falle neben dem Selen eine Cd Se-Phase entstanden ist.

2. Spektrale Verteilungen von Selen-Sperrschichtzellen mit Schwermetallbeimengungen.

Als Ausgangsmaterial dienten einmal formierte SAF.-Selenunterlagen²⁾. Vor dem zweiten Formieren haben wir, wie bei Görlich beschrieben, auf

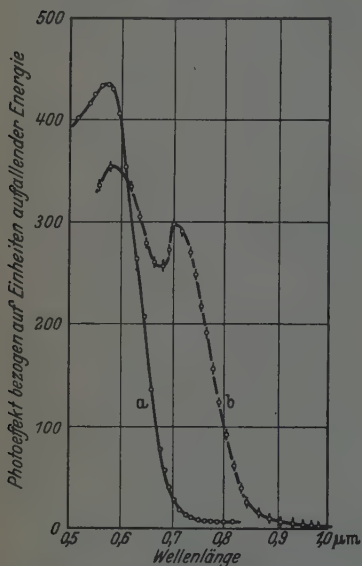


Fig. 1. Spektrale Empfindlichkeitsverteilungen von Selen-Sperrschichtzellen mit viel (b) und ohne (a) Cd-Beimengungen (Zelle Nr. 550) (bei b ist der Absolutwert zehnmal kleiner).

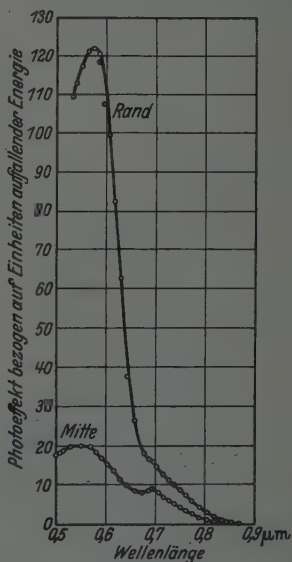


Fig. 2. Spektrale Empfindlichkeitsverteilungen von Selen-Sperrschichtzellen mit sehr wenig (Rand) und wenig (Mitte) Cd-Beimengungen (Zelle Nr. 548). (Gleiche Einheiten wie in Fig. 1.)

die Selenunterlage Cd in Schichten verschiedener Dicke aufgedampft. Wurden diese etwa zwei bis fünf Tage lang auf 2000°C erwärmt, so war an der Oberfläche kein metallisches Cd mehr sichtbar. Auf diese Schichten

¹⁾ P. Görlich, ZS. f. Phys. **112**, 490, 1939; P. Görlich u. W. Lang, ZS. f. phys. Chem. (B) **41**, 23, 1938. — ²⁾ Der SAF., insbesondere Herrn Direktor Körber, danken wir auch an dieser Stelle für bereitwillige Unterstützung.

sowie auf Vergleichszellen ohne Cd (meist haben wir die gleiche Selenunterlage verwendet, die zur einen Hälfte mit Cd beimpft war) wurden gleichzeitig in Luft durchsichtige Goldelektroden aufgestäubt und die spektralen Verteilungen gemessen.

Fig. 1 zeigt die spektralen Verteilungen von Selen-Sperrschichtzellen mit und ohne zusätzliches Cd. Bei Cd-Zusatz tritt, wie früher von Görlich beobachtet, neben dem Selenmaximum ein zweites bei etwa $0,7 \mu\text{m}$ auf. Bei geringem Cd-Zusatz dehnt sich lediglich der langwellige Ausläufer der Selen-Verteilung aus, das zweite Maximum ist nur angedeutet (Fig. 2, Rand). Bei weiterem Cd-Zusatz wird das zweite Maximum ausgeprägt, gleichzeitig nimmt aber die absolute Ausbeute ab (Fig. 2, Mitte).

3. Einfluß von Schwermetall-Beimengungen auf die Eigenschaften der Randschicht Metall/Halbleiter.

Die Eigenschaften der Randschicht an der Grenze Metall-Halbleiter werden bei Selen-Gleichrichtern und -Photoelementen befriedigend durch die Schottkysche homogene Randschichttheorie¹⁾ wiedergegeben²⁾. Diese Eigenschaften werden bei geringen Cd-Zusätzen kaum, erst bei größeren Cd-Zusätzen merklich verändert.

Tabelle 1.

Zelle Nr.	Randschichtwiderstand $\text{k}\Omega/\text{cm}^2$	Randschichtkapazität $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Spektrale Verteilung
550 (ohne Cd)	2,6	0,082	Fig. 1a
545 (ohne Cd)	2,3	0,037	
548 (mit wenig Cd) ..	11,4	0,047	Fig. 2, Rand
549 (mit wenig Cd) ..	16,1	0,038	
550 (mit viel Cd)	14,2	0,028	Fig. 1b
550 (mit viel Cd)	17,3	0,031	

Wohl ist nach Scheinwiderstands-Messungen³⁾ der Randschichtwiderstand größer, wenn Cd zugesetzt wird (Tabelle 1), während die Randschichtdicke, entsprechend etwas kleinerer Randschichtkapazität, kaum vergrößert ist; die Vorspannungsabhängigkeit der Randschichtkapazität (Fig. 3) zeigt aber, daß die physikalische Sperrschichtwirkung nach der

¹⁾ W. Schottky, ZS. f. Phys. **113**, 367, 1939; Naturwissensch. **26**, 843, 1938; W. Schottky u. E. Spenke, Wiss. Ver. Siemens-Werke **18**, 225, 1939.

— ²⁾ A. Schmidt, ZS. f. Phys. **117**, 754, 1941. — ³⁾ Randschichtwiderstand und -kapazität wurden aus den in der Scheinwiderstands-Meßbrücke ermittelten Werten von R_n und C_n durch Auftragen der beiden Widerstandskomponenten in der komplexen Ebene bestimmt (vgl. A. Schmidt, l.c.).

Randschichttheorie auch bei Cd-Zusatz erhalten bleibt (Fig. 3a). Eine als Hochohm-Sperrschicht wirksame CdSe-Grenzschicht macht sich nur bei

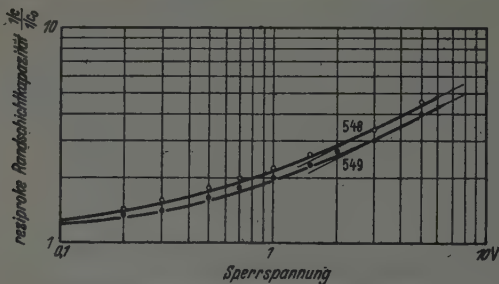


Fig. 3a. Reziproke Randschichtkapazität in Abhängigkeit von der Vorspannung von Selen-Sperrschichtzellen mit wenig Cd

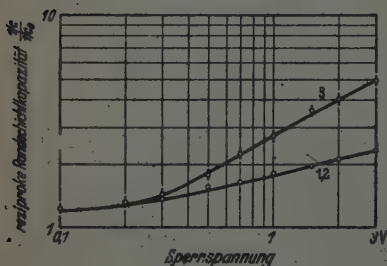
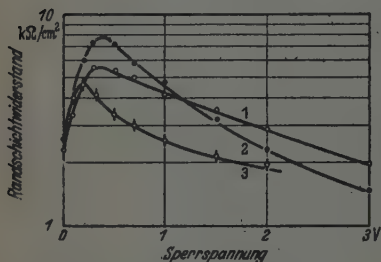


Fig. 8b. Randschichtwiderstand und -kapazität in Abhängigkeit von der Vorspannung von Selen-Sperrschichtzellen mit sehr viel Cd (1, 2); Vergleichszelle ohne Cd (8).

sehr viel Cd-Zusatz dadurch bemerkbar, daß die Abhängigkeit des Kapazitätsverlaufes von der Vorspannung geringer wird (Fig. 8b).

Nach Schottky¹⁾ muß im Erschöpfungsfall²⁾ die Randschichtkapazität bei genügend hohen Sperrspannungen (wenn die Diffusionsspannung vernachlässigt werden kann) proportional \sqrt{U} (U = Sperrspannung) anwachsen. Für inhomogene Randschichten, insbesondere für eine „chemische Sperrschicht“, sollten die Kapazitätswerte unabhängig von der Vorspannung sein. Fig. 3a zeigt noch Proportionalität von C zu \sqrt{U} ; in Fig. 8b ist die Abhängigkeit zwar geringer, aber C ist noch keineswegs unabhängig von U .

¹⁾ W. Schottky, ZS. f. techn. Phys. 21, 322, 1940. — ²⁾ Wegen der Bezeichnungen siehe W. Schottky, l. o.; W. Schottky, Schweiz. Arch. f. angew. Wiss. u. Techn. H. 1 und 2, 1941.

Auch der Kennlinienverlauf im Sperrgebiet der Selenzellen mit und ohne Cd-Zusatz (Fig. 4) wird verständlich, wenn man annimmt, daß bei der Wärmebehandlung im Selen CdSe-Bezirke eingebaut werden. In Analogie zum CdS wird man auch für CdSe einen Überschuß-Halbleitungscharakter annehmen dürfen¹⁾. Fluß- und Sperrrichtung sind daher umgekehrt wie beim Selengleichrichter. Fig. 4 zeigt, daß mit zunehmendem Cd-Gehalt

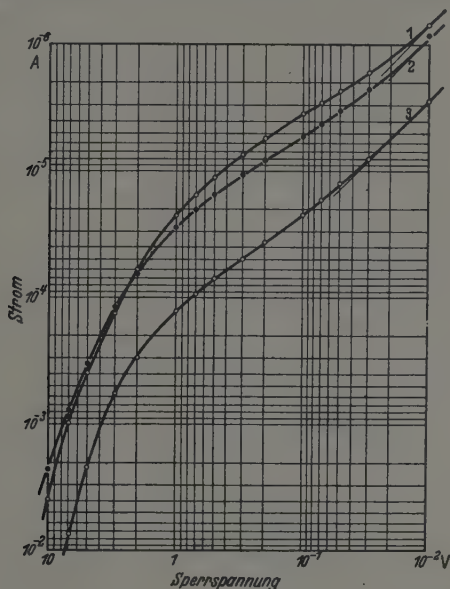


Fig. 4. Kennlinienverlauf im Sperrgebiet für Selen-Sperrschichtzellen mit sehr viel Cd (1), etwas weniger (2) und ohne Cd (3). (Zelle Nr. 550.)

die Kennlinie von der Ohmschen 1:1-Geraden schon bei immer kleineren Sperrspannungen abbiegt. Wir deuten das durch die Überlagerung der Sperrkennlinie des Selen mit der Flußkennlinie des CdSe.

4. Lichtelektrische Untersuchungen am CdSe.

Über spektrale Verteilung lichtelektrischer Wirkung in CdSe liegt unseres Wissens nur eine Angabe von Bergmann und Hänsler²⁾ vor. Die Verfasser beschränkten sich im wesentlichen darauf, die spektralen Ver-

¹⁾ Die Kenntnis der Gleichrichtereigenschaften des CdS verdanken wir Herrn Dr. H. Böhm am hiesigen Institut. — ²⁾ L. Bergmann u. J. Hänsler, ZS. f. Phys. 100, 50, 1936.

teilungen des Kristallphotoeffektes von möglichst vielen lichtelektrisch wirksamen Verbindungen zu ermitteln, um allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten abzuleiten. Die angegebene Verteilung zeigt ein erstes Maximum bei etwa $0,5 \mu\text{m}$ und ein zweites ausgeprägteres bei etwa $0,55 \mu\text{m}$. Über die zu den Messungen verwendete Probe wird nichts berichtet.

Wir haben CdSe in der Weise hergestellt, daß wir eine auf Glas aufgedampfte etwa $1 \mu\text{m}$ dicke Cd-Schicht bei 350°C im Vakuum seleniert

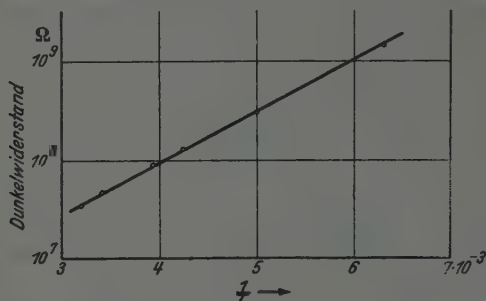


Fig. 5 a.

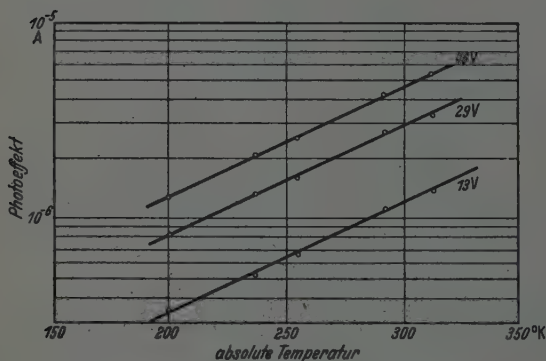


Fig. 5 b.

Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der elektrischen (Fig. 5 a) und lichtelektrischen (Fig. 5 b) Leitfähigkeit von regulärem Cd Se.

haben. Die so gewonnenen CdSe-Schichten sehen schwarzgrau aus und sind rotbraun durchsichtig. Zur Untersuchung der elektrischen und lichtelektrischen Eigenschaften haben wir die Schichten als Widerstandszellen verwendet.

Die Proben sind sehr hochohmig, die Leitfähigkeit beträgt, roh geschätzt, etwa $10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Der Lichteffect wurde mit Wechsellicht (300 Hertz)

und Verstärker bzw. galvanometrisch gemessen. Als Lichtquelle für unzerlegtes Licht diente eine Quecksilberlampe, die mit Glasoptik verkleinert auf die Zelle (lichtempfindliche Fläche etwa $2 \cdot 1$ mm) abgebildet wurde.

Der Dunkelwiderstand ist praktisch unabhängig von der Spannung. Der Photostrom (Elektrodenabstand 1 bis 0,5 mm) ist (bis zu etwa 230 Volt gemessen) genau proportional der Treibspannung und im gemessenen

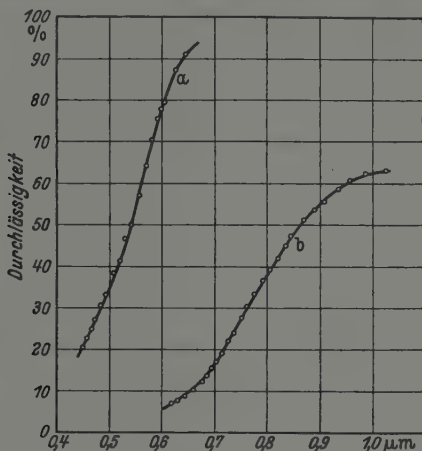


Fig. 6. Optische Durchlässigkeiten von hexagonalem (a) und regulärem (b) Cd Se. (Schichtdicke: $a \sim 0,1 \mu\text{m}$; $b \sim 0,5 \mu\text{m}$.)

Bereich (bis $3 \cdot 10^3$ Hertz) frequenzunabhängig. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit haben wir für tiefe Temperaturen in einer besonderen Anordnung ermittelt¹⁾. Die Dunkel-leitfähigkeit zeigt die für Halbleiter charakteristische Temperaturabhängigkeit (Fig. 5). Der Lichteffect nimmt gegen tiefe Temperaturen ab, bleibt aber proportional der Treibspannung (Fig. 5b). Fig. 6 (b) zeigt die Durchlässigkeit einer etwa $0,5 \mu\text{m}$ dicken CdSe-Schicht. Undurchsichtige CdSe-Schichten zeigen eine spektrale Verteilung nach Fig. 7a mit einem Maximum der Empfindlichkeit bei etwa $0,72 \mu\text{m}$. Eine spektrale Verteilung, wie sie Bergmann und Hänsler angeben, konnten wir an keiner unserer Schichten messen (vgl. w. u.).

¹⁾ Die Proben waren auf einem Kupferblock mit zwei isoliert angebrachten Federkörpern gehalten. Der Kupferblock war auf eine mit Glas verschmolzene Speziallegierung aufgesetzt. Am Glasansatzstück war ein Kernschliff vorgesehen, so daß mit Hilfe eines weiteren mit Mantelschliff versehenen Glaskolbens die ganze Anordnung evakuiert werden konnte. Belichtet wurde durch eine aufgekittete Planscheibe.

In Fig. 7b ist ferner die spektrale Verteilung des CdSe-Sperrschicht-Photoeffektes wiedergegeben. Das Maximum des Sperrschichteffektes fällt innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem des inneren Effektes zusammen. Umgekehrt wie bei den Defekthalbleitern Selen und Cu_2O treten beim CdSe Elektronen aus der belichteten Elektrode in den Halbleiter ein¹⁾.

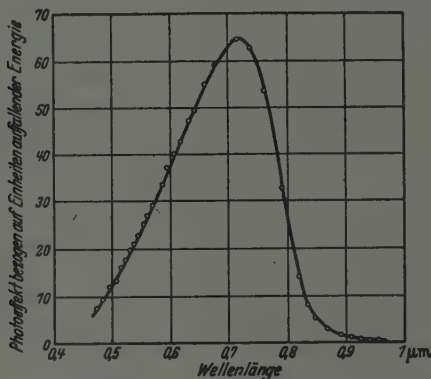


Fig. 7a.

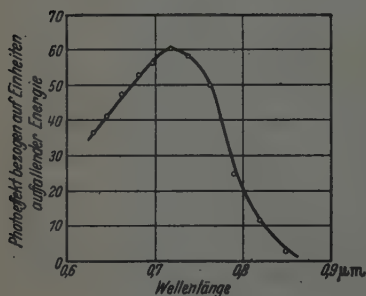


Fig. 7b.

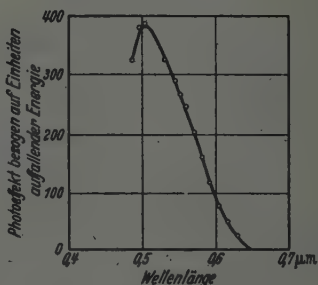


Fig. 7c.

Fig. 7. Spektrale Verteilungen. a des inneren Photoeffektes in regulärem CdSe; b des Sperrschichteffektes in regulärem CdSe; c des inneren Photoeffektes in hexagonalem CdSe.

Außerdem haben wir das als rotes Pulver käufliche CdSe auf Glasplatten aufgedampft (etwa $0,1 \mu\text{m}$ dick) und an diesen Schichten optische Durchlässigkeit [Fig. 6 (a)] und spektrale Verteilung des inneren Lichteffektes (Fig. 7c) ermittelt. Das Maximum des Lichtefferktes liegt danach

¹⁾ F. Eckart u. B. Gudden, Naturwissensch. 29, 575, 1941.

bei etwa $0,5 \mu\text{m}$, dürfte also der Verteilung nach Bergmann und Hänsler entsprechen.

Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen, daß das von uns durch Selenierung von Cd hergestellte CdSe im kubisch-flächenzentrierten Zinkblende-Typus, das rote käufliche CdSe-Pulver im hexagonalen Wurtzit-Typus kristallisiert (Fig. 8). Wir haben hier einen Fall, bei dem eine Verbindung in zwei verschiedenen Gittern kristallisiert, daher auch zwei verschiedene optische

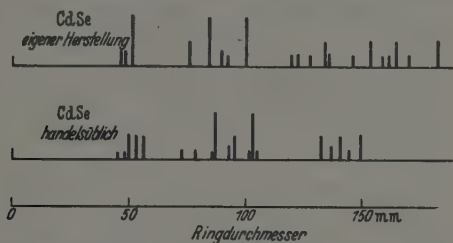


Fig. 8. Graphische Darstellung der Debye-Scherrer-Linien von regulärem (eigene Herstellung) und hexagonalem (handelsüblich) CdSe.

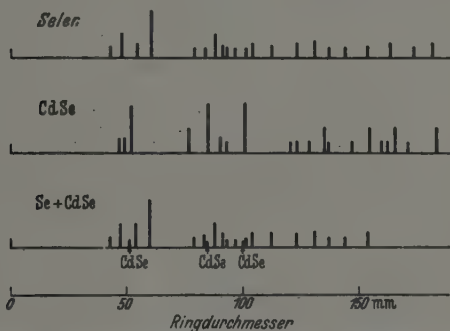


Fig. 9. Graphische Darstellung der Debye-Scherrer-Linien von zweimal formiertem Selen, regulärem CdSe und einer Selen-Sperrschichtzelle mit Cd-Beimengung.

Absorptionen zeigt und mit diesen eng verknüpft daher auch verschiedene spektrale Verteilungen des inneren Photoeffektes, obwohl in beiden Fällen die lichtelektrische Leitfähigkeit an die gleiche Störstellenart (Se-Mangel) gebunden zu sein scheint.

Der Vergleich der spektralen Verteilungen in Fig. 1 und 2 mit denen der Fig. 7 (a und b) zeigt, daß das in der Selenverteilung durch Cd-Beimengung neu auftretende zweite Maximum bei etwa $0,7 \mu\text{m}$ in der Selenverteilung wahrscheinlich dem regulären CdSe angehört. Um alle Zweifel

auszuschließen, haben wir eine Selenzelle mit Cd-Zusatz röntgenographisch analysiert. Die graphische Gegenüberstellung der Debye-Scherrer-Linien von formiertem Selen, regulärem CdSe und der fraglichen Substanz (Fig. 9) zeigt eindeutig, daß sich bei der Wärmebehandlung im Selen Bezirke von regulärem CdSe bilden. Unter dem Mikroskop sieht man hellbraune Stellen im Selen, die je nach Dicke der aufgedampften Cd-Schichten mehr oder weniger große in das Selen eingesprengte heterogene CdSe-Bezirke bilden. Diese Bezirke sind ebenfalls lichtelektrisch wirksam und ihre spektrale Verteilung überlagert sich der Selenverteilung. Bei geringen Cd-Zusätzen tritt in der spektralen Verteilung noch kein ausgeprägtes zweites Maximum auf, sondern die CdSe-Verteilung macht sich nur in einer Verflachung des langwelligen Abfalls der Selenverteilung bemerkbar.

5. Deutung der Versuchsergebnisse.

In die im übrigen (bei geringen Cd-Zusätzen) unverändert gebliebene Selenschicht ist CdSe in kleinen heterogenen Partikeln eingesprengt. Im Kontakt mit einem Metall bildet sich im Selen eine an Defektelektronen verarmte Randzone aus. Die Störstellen im Randgebiet sind, wie für Selengleichrichter und Selen-Sperrschichtzellen gezeigt wurde¹⁾, selbst bei der geringen Defektelektronen-Austrittsarbeit Bi- oder Au-Selen vollständig erschöpft, sind daher auch nicht fähig, dem Gitter weitere Elektronen zu entziehen. Die Lichtabsorption im Grundgitter innerhalb des Potentialgefälles der „Erschöpfungsrandschicht“ führt zur Bildung eines Elektronenpaares (Überschuß- und Defektelektron). Ist die Schubstrecke im Feld der Randschicht so groß, daß Wiedervereinigungen keine Rolle spielen, so werden die erzeugten Teilchen zur Elektrode und in das Innere des Halbleiters abwandern. Erfolgt dagegen die Lichtabsorption in Gebieten, in denen keine Störstellenerschöpfung herrscht, so ist die Lebensdauer der zu den thermischen Leitungselektronen komplementären Elektronenart klein, da sie auf die energetisch tiefer liegenden Störterme übergehen können²⁾, d. h. der lichtelektrische Zusatzstrom wird in Übereinstimmung mit der Erfahrung³⁾ von der gleichen Elektronenart getragen, die auch die thermische Störleitfähigkeit verursachen. Erfolgt die Sperrschichtausbildung ausschließlich an der Grenze Metall-Selen, so ist es denkbar, daß die Überschuß-(Photo-)Elektronen des eingelagerten regulären CdSe in das sie umgebende Selen abgegeben und dann von der Randschicht des Selens

¹⁾ A. Schmidt, l. c. — ²⁾ N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) 171, 281, 1939. — ³⁾ E. Engelhard, Ann. d. Phys. 17, 501, 1933.

angesaugt werden¹⁾. Eine danach mögliche Erhöhung der Gesamtempfindlichkeit durch Überlagerung dieses Effektes, der sich nach längeren Wellen erstreckt, mit dem Sperrschichteffekt des Selen ist von uns nicht beobachtet, wohl aber von Görlich²⁾ angegeben. Bildet sich aber auch an der Grenze Metall—CdSe eine Randschicht aus, die, dem Überschuß-Halbleitungscharakter des CdSe entsprechend, an Überschußelektronen verarmt ist, so fließen in der Grenzschicht Au—CdSe Elektronen vom Metall zum Halbleiter, in der Grenzschicht Au—Se jedoch in umgekehrter Richtung, so daß die Gesamtempfindlichkeit verringert ist; es kann aber auch sein, daß diese Abnahme mit zunehmendem Cd-Gehalt dadurch bedingt wird, daß ein immer größerer Teil des Selen durch CdSe-Bezirke optisch (durch Absorption der im Selen wirksamen Lichtwellenlängen) und elektrisch (durch erschwerten Übergang der im Selen ausgelösten Elektronen in das CdSe-Gitter) blockiert wird.

6. Zusammenfassung.

Untersucht wurde der Einfluß metallischer Fremdbeimengungen (Cd) auf die lichtelektrischen Eigenschaften von Selen-Sperrschichtzellen. Es zeigt sich, daß das bei Cd-Zusätzen auftretende zweite Maximum nicht Cd-Störstellen, sondern der heterogenen lichtempfindlichen, und zwar der im Zinkblende-Typus kristallisierenden regulären Modifikation des CdSe angehört, das sich in kleinen Bezirken in die Selschicht einbaut.

Das im Wurtzit-Typus kristallisierende *hexagonale* CdSe ist gleichfalls lichtempfindlich. Optische Absorption und lichtelektrische Wirkung endet bei kürzeren Wellen als beim regulären CdSe.

Herrn Prof. Dr. B. Gudden haben wir für ständige Beratung herzlich zu danken. Herrn Prof. Dr. W. Schottky danken wir ganz besonders für wertvolle briefliche Diskussionen und Anregungen.

Prag, Physikalisches Institut der Deutschen Karls-Universität und Technischen Hochschule.

¹⁾ Der Vorgang hätte dann eine gewisse Ähnlichkeit mit dem inneren Photoeffekt an kolloidalen Na-Partikelchen in mit Na übersättigtem NaCl.
— ²⁾ P. Görlich u. W. Lang, ZS. f. phys. Chem. (B) **41**, 23, 1938.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königlich Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Prädissoziationserscheinungen in den CH- und CD-Banden.

Von L. Gerö und R. Schmid in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1941.)

Die Spektralaufnahmen von CH- und CD-Banden, die unter Variation der Anregungsbedingungen bzw. des Druckes in der Lichtquelle hergestellt wurden, zeigen mehrere Prädissoziationserscheinungen. Grenzkurven wurden gezeichnet und die Lagen von Atomtermkombinationen festgelegt. Die wahrscheinlichste Zuordnung der C + H- bzw. der C + D-Terme zu den CH- und CD-Molekültermen wird angegeben. Dem schwereren Isotop, d. h. dem CD-Molekül, kommt eine etwas höhere Stabilität als dem leichteren zu.

In zwei vorhergehenden Arbeiten¹⁾ wurde über Meßergebnisse berichtet, die im Laufe einer ausgedehnten Untersuchung der CH- und CD-Spektren gewonnen worden sind. Diese Messungen ermöglichten, die Rotationsanalyse von bis jetzt unerforschten Banden durchzuführen und die Daten über die Rotationsstruktur aller Molekülterme möglichst zu vervollständigen. Die Spektralaufnahmen, die als Grundlagen dieser Untersuchungen dienten, wurden bei einer Variation der Anregungsbedingungen in den Lichtquellen durchgeführt, um die Abbruchstellen, die an allen Rotationstermfolgen der angeregten CH- und CD-Molekülterme stattfinden, zu lokalisieren und in dieser Weise die Prädissoziationsgrenzen dieser Moleküle feststellen zu können.

Die erste Beobachtung einer Prädissoziation im CH und CD stammt von Shidei¹⁾ und wurde an den (0, 0)-, (1, 1)- und (1, 0)-Banden des $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -Bandensystems gemacht. Über einen anderen Effekt, der in den (0, 0)- und (1, 1)-Banden des $A^2\Delta - X^2\Pi$ -Systems im CH-Spektrum stattfindet, wurde von dem einen von uns²⁾ berichtet; auch der Vermutung einer weiteren Prädissoziation am $C^2\Sigma^-$ -Zustand des CH-Moleküls wurde ebenda Ausdruck gegeben. Im Laufe der vorliegenden Untersuchung kamen diese Prädissoziationserscheinungen an allen angeregten Schwingungstermen bei elektrischer Anregung und genügend tiefem Druck in der Lichtquelle klar zum Vorschein. Es wurde ferner beobachtet, daß bei allmählicher Steigerung des Druckes in der Entladung bzw. durch Anwendung

¹⁾ L. Gerö, ZS. f. Phys. **117**, 709, 1941. — ²⁾ T. Shidei, Jap. Journ. of Phys. **11**, 23, 1936. — ³⁾ L. Gerö, Physica **7**, 155, 1940,

einer Dissoziationsgas-Sauerstoffflamme die Intensität der Bandenlinien, deren oberer Zustand über der ersten Prädissoziationsgrenze liegt, wieder verstärkt wird, um bei noch höheren Rotationsquantenzahlen, bei Annäherung einer zweiten, in einem Falle sogar einer dritten Prädissoziationsgrenze, wieder zu erlöschen. In dieser Beziehung weist der $A^2\Delta$ -Term die Eigentümlichkeit auf, daß eine seiner Δ -Typ-Dublett-komponenten — und zwar jene, die dieselbe Symmetrie hat wie die Rotationsterme des $B^2\Sigma^+$ -Zustandes — weit stärker beeinflußt wird, wodurch besonders an den Aufnahmen der Dissoziationsgas-Sauerstoffflamme die entsprechende Hälfte der Bandenzweige der $A^2\Delta - X^2\Pi$ -Banden viel früher als die anderen abbrechen.

Zur Darstellung und Deutung der Prädissoziationserscheinungen wurden in die Fig. 1 und 2 die Rotationstermfolgen der angeregten Molekülzustände von CH und CD eingetragen. Dies erfolgte in der Weise, daß durch sukzessives Addieren entsprechender Kombinationsdifferenzen-Serien des $X^2\Pi$, $v = 0$ bzw. $v = 1$ -Grundzustandes die relativen Lagen der Rotationsterme dieser Zustände berechnet wurden. Der Abstand des $v = 0$ - und $v = 1$ -Zustandes ergibt sich aus Differenzbildung entsprechender Bandenlinien der Banden (1, 0) und (1, 1) des $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -Systems. Als Nullpunkt der Energieachse ist die Lage des $X^2\Pi_{2d}$ ($v = 0$, $J = 1/2$)-Terms gewählt worden. Durch Addition der Wellenzahlen der einzelnen Bandenlinien, die zu diesen Endtermen gehören, gelangt man zu den Termfolgen der Anfangszustände $v = 0$ und $v = 1$ für alle drei angeregten Niveaus $A^2\Delta$, $B^2\Sigma^+$ und $C^2\Sigma^-$. Da bis jetzt im CH- und CD-Spektrum keine (0, 2)-, (1, 2)-, (2, 0)- oder (2, 1)-Banden bekannt sind, steht kein direkter Weg für die Ermittlung der Lagen der Rotationsterme an den $v = 2$ -Zuständen zur Verfügung. Man kann aber den Umstand verwerten, daß die relativen Abstände der $X^2\Pi$ ($v = 0$) und ($v = 1$)-Terme — in der Bandennomenklatur mit $\omega_{1/2}$ bezeichnet — für die zwei Isotopen CH und CD in einer Beziehung zueinander stehen, welche näherungsweise durch die Formeln

$$\omega_{1/2}(\text{CH}) = \omega_e - 2\omega_e x_e$$

und

$$\omega_{1/2}(\text{CD}) = \rho \omega_e - 2\rho^2 \omega_e x_e$$

wiedergegeben wird, wo ω_e und $\omega_e x_e$ die Schwingungskonstanten des CH-Grundterms sind und $\rho = 0,73420$ dem Verhältnis der reduzierten Massen der isotopen Moleküle CH und CD entspricht. Mit $\omega_{1/2}(\text{CH}) = 2733,0 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{1/2}(\text{CD}) = 2031,7 \text{ cm}^{-1}$ erhält man die folgenden Näherungswerte:

	ω_e	$\omega_e x_e$
CH	2861,6	64,81
CD	2101,0	34,67

Somit kann man die Lagen der $X^2\Pi_{2d}$ ($v=2$, $J=1/2$)-Terme näherungsweise berechnen und unter Verwendung der addierten Kombinationsdifferenzen die Rotationstermfolgen der $X^2\Pi$ ($v=2$)-Schwingungszustände

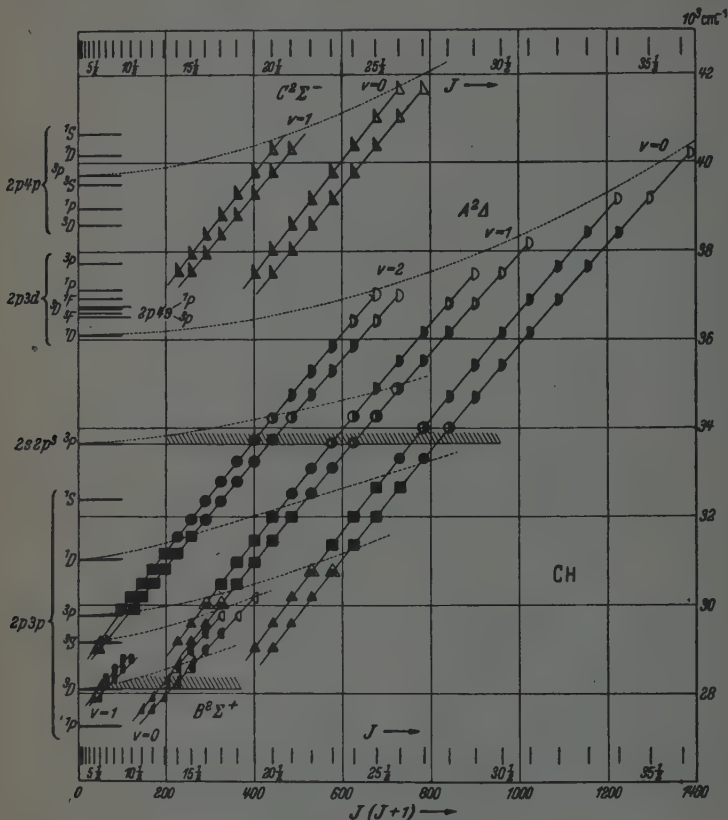


Fig. 1. Prädissoziationserscheinungen im CH-Spektrum.

▲: Tiefer Druck; ■: mittlerer Druck; ●: atmosphärischer Druck in der Lichtquelle. ▲, ▴ c-Komponente; ▽, ▾ d-Komponente der Λ -Verdopplung. Volle, schwarze Zeichen: unbeeinflusste Linien. Teilweise leere Zeichen: abgeschwächte Linien. Links die Energiehöhen der Kohlenstoff-Atomterme, die neben dem Wasserstoffatom-Grundzustand in der betreffenden Energiehöhe die Dissoziationsprodukte bilden.

bestimmen und daraus wiederum durch Addition der Wellenzahlen der entsprechenden Bandenlinien von den (2, 2)-Banden die Ternreihen der ($v=2$)-Niveaus der $A^2\Delta$ -CH- und $C^2\Sigma$ -CD-Zustände erhalten.

Den bei den tiefsten in der Lichtquelle herrschenden Drucken erscheinenden Bandenlinien entsprechen die durch Dreiecke bezeichneten Terme. Um weitere Rotationsterme anregen zu können, ist Druckerhöhung notwendig; die entsprechenden Terme sind mit Vierecken bezeichnet. Bei noch höheren (atmosphärischen) Druckwerten treten noch weitere Linien auf, deren obere Zustände durch kreisförmige Zeichen angedeutet sind.

Die drei Zeichen \blacktriangle , \blacksquare , \bullet beziehen sich auf beide Komponenten des A -Typ-Dubletts, und zwar die linke Hälfte der Symbole auf die c - und die rechte Hälfte auf die d -Komponente. Σ -Terme sind entsprechenderweise mit halbierten Symbolen versehen; nachdem die zwei Σ -Terme verschiedene Symmetrie besitzen, werden sie mit entgegengesetzten Halbsymbolen bezeichnet: $B^2\Sigma^+$ mit \blacktriangleleft und $C^2\Sigma^-$ mit \blacktriangleright . An der Stelle, wo die Prädissoziation der einen A -Dublettkomponente des A^2A -Terms erfolgt, werden ebenfalls die entsprechenden Halbkreiszeichen verwendet.

Die Grenzkurven wurden oberhalb der letzten Dreiecke, Vierecke bzw. Kreise gezogen. Die Rotationsterme, denen die ersten, schon geschwächten Linien entsprechen (vgl. die teilweise leeren Zeichen), liegen somit über den Horizontalen, die in Höhe der Schnittpunkte der Grenzkurven mit der Energieachse gezogen sind. Diese Energiehöhen zeigen die Lagen der Atomtermkombinationen. An zwei Stellen, wo dieser Energiewert besonders gut bestimmbar ist, wurde das Gebiet über den Atomtermkombinationen mit Schraffierung angedeutet.

Bei der Zuordnung der Atomtermkombinationen zu den Grenzkurven finden, wie es Fig. 1 und 2 zeigen, alle Dissoziationserscheinungen eine befriedigende Deutung. Eine durch lineare Extrapolation bestimmte Dissoziationsenergie des $X^2\Pi$ -Grundzustandes ist 30400 cm^{-1} . Auf Grund unseres Schemas kommen die Kohlenstoffterme $2p\ 3s\ ^3P$ und 1P , ferner $2s\ 2p^3\ ^3D$ als Dissoziationsprodukte für den Grundterm in Frage; als Dissoziationsenergie erhält man 18750 , 20400 bzw. 22500 cm^{-1} , also 60 bis 75% des linearextrapolierten Wertes.

Die erste Prädissoziationsgrenze an dem $B^2\Sigma^+$ -Term wurde dem Kohlenstoffatomterm $2p\ 3p\ ^3D$ zugeordnet. Bei den angewendeten größten Drucken in der Lichtquelle näherten sich die Rotationsterme, die Anfangszustände der letzten beobachtbaren Linien sind, einer Grenzkurve, die zu dem Term $2p\ 3p\ ^3S$ gehört; da diese Grenzkurve wahrscheinlich die eigene Grenzkurve der Dissoziation des $B^2\Sigma^+$ -Terms ist, beträgt die Dissoziationsenergie dieses Molekülterms 3450 cm^{-1} in CH , in guter Überein-

stimmung mit seiner engeren Schwingungs- und Rotationsstruktur und der schnellen Abnahme der B_v -Konstante.

Bei den tiefsten Drucken in der Lichtquelle erscheinen nur solche Linien der $A^2\Delta - X^2\Pi$ -Banden, deren Anfangszustände unterhalb der zum $2p\ 3p\ ^3P$ -Term gehörenden Grenzkurve liegen. Bei höheren Druckwerten erreichen die Rotationsterme des $A^2\Delta$ -Zustandes eine zweite, zu dem $2p\ 3p\ ^1D$ -Term gehörende Grenzkurve; immerhin erfahren aber die Rotationsserien dort, wo sie die erste Grenzkurve überschreiten, auch bei diesen bei höheren Drucken gemachten Aufnahmen eine merkbare Intensitätsverminderung, so daß es sich offenbar nicht um eine mit dem wachsenden Druck kontinuierlich fortschreitende Erhöhung einer Prädissoziationsgrenze handelt, sondern um Annäherung an immer neue, höherliegende Grenzkurven.

Bei Atmosphärendruck erreichen die c - und d - A -Dublett Komponenten des $A^2\Delta$ -Terms zwei verschiedene Dissoziationsgrenzen, und zwar die c -Komponente, die die gleiche Symmetrie hat wie der $B^2\Sigma^+$ -Term, die Grenze bei dem $2s\ 2p^3\ ^3P$ -Term, die d -Komponente, die bei dem $2p\ 3d\ ^1D$ -Term. Letztere ist wahrscheinlich die eigene Dissoziationsgrenze des $A^2\Delta$ -Zustandes, dessen Dissoziationsenergie dann 12900 cm^{-1} beträgt¹⁾.

Die $C^2\Sigma^- - X^2\Pi$ -Banden konnten nur bei tiefen Druckwerten untersucht werden; die Prädissoziation setzt bei einer zu dem $2p\ 4p\ ^3P$ -Kohlenstoffterm gehörenden Grenze ein. Die eigene Dissoziationsgrenze des $C^2\Sigma^-$ -Molekülterms kann nicht festgestellt werden, denn in dieser Energiehöhe folgen die Kohlenstoff-Atomterme zu dicht aneinander.

Ein Vergleich der Fig. 1 und 2 zeigt, daß hinsichtlich der relativen Lagen der Prädissoziationseffekte und des Ganges der Grenzkurven eine gute Übereinstimmung vorliegt, wenn man den Maßstab der $J(J+1)$ -Achse des Deuterids, wie dies Fig. 2 zeigt, in bezug auf den Abszissenwert für CH im Verhältnis von $1:\rho^2$ verengt, d. h. die $J(J+1)$ -Werte des CD mit $\rho^2 = 0,53905$ multipliziert. Ähnlicherweise muß man, da als Nullpunkte der beiden Energieachsen die Lagen der tiefsten Schwingungszustände $v=0$ des $X^2\Pi$ -Grundterms gewählt worden sind, um die Energiehöhen auf die schwingungs- und rotationslosen Grundzustände beziehen zu können, zu den Ordinatenwerten $\frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4}$ der Grundzustände addieren. Dies gibt

¹⁾ Es kommt noch der $2p\ 3d\ ^3D$ -Zustand als Dissoziationsprodukt in Frage; dann ist der Dissoziationswert um 600 cm^{-1} höher.

auf Grund der oben angegebenen Näherungswerte 1414 cm^{-1} für CH und 1042 cm^{-1} für CD. In dieser Weise läßt sich feststellen, daß die Energiehöhen der Atomtermkombinationen für das Deuterid um etwa 350 cm^{-1} höher zu liegen kommen als für das Hydrid. Dieser Befund ist gleichwertig damit, daß das Minimum der Potentialkurve des CD-Grundzustandes um diesen Betrag tiefer liegt als das des CH-Grundzustandes. Es kommt also dem schwereren Isotop, d. h. dem CD-Molekül, eine etwas höhere Stabilität zu als dem leichteren.

Vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Königlich Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften durchgeführt, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfond und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

Messung der weichen Ultrastrahlungskomponente hinter verschiedenen Materialien zur Bestimmung des Anteils der Zerfallselektronen.

Von B. Slegert in Leipzig.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1941.)

Es wird die Zahl der Zerfallselektronen und deren Sekundären pro Meson rein experimentell bestimmt aus der Differenz der weichen Anteile in Luft und hinter einem festen oder flüssigen leichten Material. Mit drei Zählrohren werden Bleiabsorptionskurven der Vertikalintensität in Luft, hinter Wasser, Kohle und Eisen aufgenommen. Zur Herabsetzung der Zahl zufälliger Koinzidenzen wurde ein Koinzidenzverstärker unter Anwendung der Methode von Neher und Harper entwickelt (Trennzeit $\tau = 1,4 \cdot 10^{-8}$ sec). Für das Verhältnis von weicher zu harter Strahlung ergibt sich in Luft 0,32, hinter Wasser und Kohle 0,20 und hinter Eisen 0,16. Aus der Zahl der Zerfallselektronen pro Meson ergibt sich eine mittlere Zerfallszeit der Mesonen $\tau = 3,5 \cdot 10^{-6}$ sec. Die Materialabhängigkeit der Erzeugung Sekundärer durch Mesonen ist umgekehrt, wie nach der Theorie von Bhabha zu erwarten ist.

Einleitung [1] und Problemstellung. Absorptionsmessungen zeigen, daß die kosmische Strahlung aus zwei Komponenten besteht, einer weichen, die in 7 cm Blei praktisch absorbiert wird, und einer harten, die dicke Schichten mit nur geringer Schwächung durchdringt.

Diese harte Komponente wird für den unteren Teil der Atmosphäre als Mesonenstrahlung gedeutet; denn aus der Schwäche der Spuren auf Wilson-Kammer-Aufnahmen weiß man, daß für das Energiegebiet $pc \leq \frac{1}{2} \times 10^9$ e-Volt nahezu alle Teilchen leichter sein müssen als Protonen. Elektronen können es auch nicht sein; denn obwohl die Ionisation der harten Strahlung sich nur wenig von der von Elektronen unterscheidet, müssen die Teilchen schwerer sein als Elektronen, weil bei großer Masse kein hoher Energieverlust durch Strahlung auftritt und nur so die große Härte dieser Teilchen verständlich wird.

Die weiche Komponente besteht aus Lichtquanten und Elektronen, die in Meereshöhe verschiedenen Ursprung haben: Die aus dem Weltraum in die Atmosphäre einfallenden Elektronen bilden durch Strahlung und Paarerzeugung Schauer von Elektronen und Lichtquanten. Ferner erzeugen die Mesonen weiche Sekundärelektronen beim Durchlaufen von Materie durch Wirkungen auf Atomkerne und -hüllen und außerdem bei ihrem spontanen Zerfall in Elektron und Neutrino. Diese Sekundären können

genügend Energie erhalten, um ebenfalls weiche Schauer zu erzeugen. Die Annahme, daß die weiche Strahlung aus diesen mehreren Spektren zusammengesetzt ist, hat folgende Gründe: Die Experimente über die Höhenabhängigkeit der Intensität Hoffmannscher Stöße ergeben stärkere Zunahme mit der Höhe für große (Zahl der Schauerteilchen $N > 1000$) Stöße als für kleine. Die Annahme eines einfachen Spektrums würde aber zu der widersinnigen Folgerung führen, daß energiereiche Elektronen, — die ja nur große Stöße erzeugen können, — auf ihrem Wege durch die Atmosphäre hindurch mehr geschwächt würden als energieärmere, die für die kleinen Stöße verantwortlich sind. Deshalb ist es wahrscheinlich, daß große und kleine Stöße von verschiedenen Spektren herrühren.

Weiter ergibt die Multiplikationstheorie, die durch die experimentellen Ergebnisse über Schauer gut gesichert ist, einen solchen Intensitätsabfall für die Schauer der Primärelektronen, daß in Meereshöhe praktisch keine weiche Strahlung zu erwarten wäre. Das empirische Verhältnis von weicher zu harter Strahlung beträgt aber etwa $\frac{1}{3}$.

In die gleiche Richtung weisen schließlich auch Messungen des Breiteneffektes: Während in Meereshöhe für die Schauer der Primärstrahlung nur ein Effekt von 1% zu erwarten wäre, ergibt sich ein Breiteneffekt von ungefähr 10%, also gleich dem der harten Komponente.

All das deutet darauf hin, daß man es in unteren Schichten der Atmosphäre nur zum geringen Teil mit den Primärelektronen und ihren Sekundären zu tun hat, im wesentlichen aber mit der Sekundärstrahlung von Mesonen, die auch die kleinen Hoffmannschen Stöße erzeugt.

Dieses Spektrum ist wieder zusammengesetzt wegen der — bereits erwähnten — verschiedenen Möglichkeiten für die Mesonen, Sekundärstrahlung zu erzeugen. Seine Komponenten lassen sich aber experimentell trennen; denn Kern- und Ionisationsprozesse hängen von der Masse ab, die das Meson durchläuft, der Zerfall dagegen allein von der Zeit und damit vom geometrischen Weg des Mesons. Die Wirkung des Zerfalls ist in dichter Materie ganz gering; denn das Meson verliert dann den größten Teil seiner Energie durch Ionisation, ehe es zerfällt, und für das Zerfallselektron, das im Durchschnitt die halbe Mesonenenergie bekommt, bleibt zu wenig Energie übrig, um sich multiplizieren zu können, und es kommt durch Ionisation rasch zur Ruhe. In sehr dünner Materie wie Luft, wo die Massenabsorption durch Ionisation und Strahlung gering ist, fällt der Zerfall der Mesonen als zusätzliche Mesonenabsorption ins Gewicht. Die Beobachtung eines Unterschiedes der Mesonenabsorption in dichter und dünner Materie bestätigte überhaupt die Annahme der Theorie, daß die harte Komponente

aus instabilen Teilchen besteht [2], und diese zusätzliche Absorption bietet eine Möglichkeit zur Bestimmung der mittleren Lebensdauer der Mesonen. Als weitere Wirkung des Zerfalls erhöhen die Zerfallselektronen und die von ihnen erzeugten Schauer den weichen Anteil der Gesamtstrahlung. Kennt man den von den Zerfallselektronen herrührenden Anteil der weichen Strahlung, so kann man nach Euler [3] — unter Voraussetzung von Materialkonstanten aus der Kaskadentheorie und der Ruhmasse des Mesons — seine mittlere Lebensdauer bestimmen. Rossi [4] schätzte den Prozentsatz der Ionisation, den die Zerfallselektronen verursachen, ab, was ebenfalls eine Bestimmungsmöglichkeit für die mittlere Lebensdauer ergibt.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Zerfallselektronen und ihre Sekundären experimentell von der übrigen weichen Strahlung zu trennen und den Anteil der weichen Strahlung an der Gesamtintensität hinter verschiedenen Materialien zu vergleichen. Es soll zunächst betrachtet werden, was experimentell in zwei Grenzfällen zu erwarten wäre:

Gäbe es keinen Mesonenzerfall, dann sollte das Verhältnis von weicher zu harter Strahlung in Luft und hinter einer solchen Schicht leichten Materials, die alle ankommende weiche Strahlung absorbiert, gleich sein; denn aus der Schicht tritt dann nur die weiche Strahlung aus, die darin von den Mesonen erzeugt wurde. Theoretisch wird man hinter einer solchen Schicht weiche Strahlung als Bhabhasche Ionisationsschauer erwarten, die dadurch entstehen, daß ein Meson einem Hüllenelektron soviel Energie abgibt, daß es einen Multiplikationsschauer bilden kann. Die Erzeugung dieser Ionisationsschauer wird in Luft und in einem leichten Material gleich sein. Hinter schwerem Material ist etwas mehr weiche Strahlung zu erwarten; denn die Energie, die das Elektron erhalten muß, damit die Multiplikation über die Bremsung durch Ionisation überwiegt, liegt im schweren Material tiefer als im leichten.

Im anderen Grenzfall, wenn es keine andere Sekundärstrahlung der Mesonen gäbe als die Zerfallselektronen, sollte der weiche Anteil in Luft groß sein, verglichen mit dem hinter dichter — leichter oder schwerer — Materie, wo er fast unabhängig von der Ordnungszahl des Filters nur wenige Prozent betragen dürfte. Diese wenige weiche Strahlung besteht aus denjenigen Elektronen, die beim Zerfall von abgebremsten Mesonen entstanden, also nur wenig Energie besitzen. Sie können deshalb nur aus den untersten Schichten des Filters stammen.

Die Wirklichkeit kann man zwischen diesen Grenzfällen vermuten und muß daher sowohl erwarten, daß der weiche Anteil in Luft größer ist als hinter dichtem Material, als auch, daß die Schauerstrahlung vom Material abhängt.

Eine Aussage über den Anteil, den die Zerfallselektronen bewegter Mesonen ausmachen, ergibt sich aus der Differenz zwischen dem weichen Anteil in Luft und dem hinter einem leichten dichten Material; denn der Anteil der weichen Strahlung aus Bhabhaschen Ionisationsschauern soll ja gleich sein für leichte Stoffe.

Meßanordnung. Das Verhältnis der weichen Komponente zur harten wurde bestimmt für die aus der Luft einfallende Strahlung und für die Strahlung hinter verschiedenen Filtern. Es wurde hinter Wasser, Kohle und Eisen gemessen. Wasser und Kohle wurden gewählt, weil ihre Ordnungszahl Z bzw. „mittlere Ordnungszahl“ derjenigen von Luft sehr ähnlich ist ($Z_{\text{Luft}} = 7,3$; $Z_{\text{H}_2\text{O}} = 10$; $Z_{\text{C}} = 6$). Dadurch sollte erreicht werden, daß die Zahl der Elektronen aus Bhabhaschen Schauern für die leichten Filter möglichst gleich der für Luft ist; denn die Zahl n der Schauerelektronen pro Meson ist nach Euler und Heisenberg [1] annähernd

$$0,08 (\ln E - \ln 8 E_j) \cdot \frac{0,8 \cdot 10^9 \text{ e-Volt}}{E_j Z}, \quad (1)$$

wobei E_j die Grenzenergie ist, für die der Energieverlust der Elektronen durch Strahlung und Ionisation gleich wird. E_j ist annähernd proportional $1/Z$. Hinter Eisen als einem schweren Material wurde zum Vergleich gemessen. Die Trennung der weichen Komponente von der harten geschah derart, daß hinter jedem untersuchten Filter eine Bleiabsorptionskurve aufgenommen wurde und der Abfall der harten Komponente auf 0 cm Blei extrapoliert wurde.

Die Absorptionskurven wurden mit drei Geiger-Müllerschen Zählrohren aufgenommen, deren Achsen horizontal in einer vertikalen Ebene angeordnet waren. Um während der notwendig langen Registrierungsdauer möglichst konstante Verhältnisse zu haben, wurden Industriezählrohre ¹⁾ verwendet. Die Zählrohre haben eine wirksame Zählfläche von $20 \cdot 3 \text{ cm}^2$. Der Abstand zwischen den Achsen des untersten und obersten Zählrohrs betrug 35 cm. Zwischen unteres und mittleres Zählrohr konnten Bleischichten verschiedener Stärke bis zu 25 cm gebracht werden. Über den Zählrohren befand sich dauernd eine 3 cm starke Holzplatte und eine Aluminiumschicht von 0,1 cm. Die Absorptionskurve für Luft wurde auf dem Dach des Physikalischen Instituts aufgenommen. Dabei war die Anordnung noch mit einer Lage Dachpappe überdeckt. Bei allen übrigen

¹⁾ Es wurden Zählrohre der Type ZZ 30 der Firma O. Pressler, Leipzig, verwendet.

Messungen befand sich die Apparatur im obersten Stockwerk des Instituts. Durch das Flachdach war dann die Strahlung vorgefiltert. Es besteht aus Schichten von Klinker, Porphyllumplatten, Beton, Asbest und Hohlziegeln, was einer Masse von ungefähr 50 g/cm^2 entspricht. Alle drei Filter hatten Massen von $78,5 \text{ g/cm}^2$. Bei der Wassermenge wurde der Boden des Zinkgefäßes entsprechend seiner Masse eingerechnet. Die Kohleschicht wurde in Form von Braunkohlenbriketts aufgeschichtet. Die Filter überdeckten den Raumwinkel, den die Zählrohre ausblendeten (Fig. 1). Zwischen der untersten Filterschicht und dem obersten Zählrohr war ein Abstand



Fig. 1. Anordnung der Zählrohre und des Bleiabsorbers unter dem Filter.

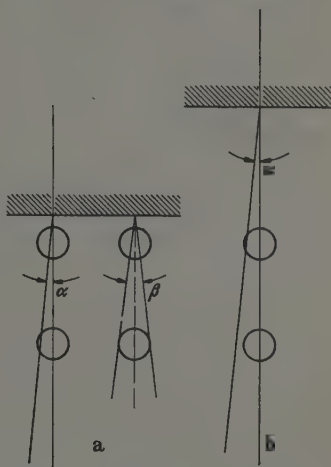


Fig. 2. Bedeutung des Abstandes des untersten Zählrohres vom Filter. a) Bei großem Winkel durchläuft mit seinem weichen Sekundärteilchen auch das Meson beide Zählrohre, es werden zu wenig weiche Teilchen gezählt. b) Weiche Teilchen werden als solche gezählt.

von $32,5 \text{ cm}$. Dieser große Abstand macht zwar eine große Filterfläche nötig, bietet aber dafür den Vorteil, daß nicht zu wenig weiche Teilchen gezählt wurden (Fig. 2); denn bei kleinem Winkel zwischen der Bahn eines Mesons und der seines Sekundären besteht bei geringem Abstand des Filters (Fig. 2, Stellung a) die Möglichkeit, daß ein Meson zugleich mit seinem weichen Sekundärteilchen die Zählrohre durchläuft und dieses nicht als weiches Teilchen gezählt wird [5]. Aus den Untersuchungen bei verschiedenen Filterabständen von Trumpy [6] geht hervor, daß, wenn der durch Zählrohrgröße und Filterabstand gegebene Winkel $\beta = 17^\circ$ ist, nicht mehr zu wenig weiche Teilchen gezählt werden, da das Verhältnis

von harter und weicher Strahlung von diesem Winkel an konstant blieb, was darauf hindeutet, daß die Divergenz der Bahnen im Durchschnitt größer sein wird. Bei der verwendeten Anordnung blendet das unterste Zählrohr mit der Längsseite einen Winkel $\beta_1 = 17^\circ$, mit der Schmalseite $\beta_2 = 2,5^\circ$ aus.

Fälschung der Ergebnisse durch seitliche Schauer ist unwahrscheinlich, weil Dreifachkoinzidenzen gezählt wurden und solche störende Schauer aus dem leichten Material der Umgebung der Meßanordnung nur strahlenarm sein konnten.

Zufällige Koinzidenzen können vernachlässigt werden, wenn nur das Auflösungsvermögen des Koinzidenzverstärkers hoch genug ist. Um unabhängig von den Zählrohereigenschaften eine kleine Trennzeit zu erreichen, wurde das Prinzip von Neher und Harper [7] angewandt. Die amerikanischen Röhren, mit denen die Schaltung entwickelt ist, waren nicht zugänglich, konnten aber durch deutsche ersetzt werden. Die Röhre RENS 1264 arbeitete trotz der extrem hohen Anodenspannung einwandfrei, auch im Dauerbetrieb. Da die Impulsgröße eines Zählrohres nicht exakt konstant ist, konnten die Koinzidenzen nicht an einer gemeinsamen Abreißröhre ausgesiebt werden, sondern es war für jedes Zählrohr eine Abreißröhre nötig, deren Impulse in einer zweiten Stufe (AF 7) verstärkt und gleich gemacht wurden. Am gemeinsamen Anodenwiderstand dieser Röhren wurden die Impulse mit dem Thyatrongitter abgegriffen. Um das Thyatron zu sperren, war eine negative Gitterspannung von 35 Volt für Einzelimpulse, von 62 Volt für Zweifachkoinzidenzen nötig. Zur Registrierung der Dreifachkoinzidenzen genügte ein Telephonzähler mit einer Registriergeschwindigkeit von 11,1 Teilchen in der Sekunde. Dieser war derart umgebaut, daß er bei jedem gezählten Impuls das Thyatron durch Unterbrechen des Anodenstroms löschte. Wesentlich ist Abschirmung der einzelnen Kreise und der Zählrohrzuleitungen sowie der Zählrohre selbst gegen äußere Störungen, da bei diesem Verstärker nicht der durch den Zählrohrmantel abgeschirmte Zählendraht, sondern der Zählrohrmantel selbst am Eingangsgitter liegt.

Das Auflösungsvermögen wurde aus der Zahl der Koinzidenzen bei weit auseinanderliegenden Zählrohren zu $1,4 \cdot 10^{-5}$ sec bestimmt. Weite Schauer, wie sie Auger [8] und Kolhörster [9] fanden, wurden dabei vernachlässigt, da die Fläche der Zählrohre ja klein ist und außerdem sich das Auflösungsvermögen nicht änderte, wenn die Zählrohre in 10 cm starken Eisenzy lindern lagen.

Als Hochspannungsquelle konnte ein Gleichrichter mit Spannungsverdopplung nach Greinacher [10] dienen, da der Konstanzbereich der verwendeten Zählröhre etwa 200 Volt betrug.

Meßergebnisse. Mit der Anordnung ergibt sich die normale Bleiabsorptionskurve (Fig. 3), wie sie von vielen Autoren gefunden wurde und woraus Auger [11] auf eine harte und eine weiche Ultrastrahlungskomponente schloß. Der sehr langsame exponentielle Abfall der harten Komponente läßt sich in dem kleinen Gebiet zwischen 10 und 25 cm Blei durch eine Gerade genügend gut annähern. In diesem Gebiet wurden bei jeder Meßreihe vier Kurvenpunkte bei ungefähr 10, 15, 20 und 25 cm Blei gemessen. Der statistische Fehler jedes Meßpunktes beträgt 1,1 bis 1,8%. Um bei der

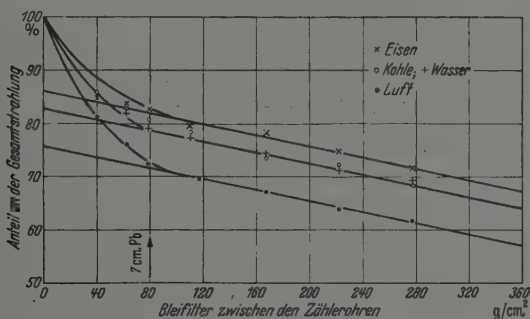


Fig. 3. Bleiabsorptionskurven in Luft und hinter verschiedenen Filtern.

hierdurch notwendigen langen Meßzeit (bis zu 100 Stunden für einen Meßpunkt) keinen Einfluß durch Schwankungen der Strahlungsintensität zu bekommen, wurde kein Kurvenpunkt länger als 24 Stunden hintereinander gemessen. Die Gerade, die die Absorption der Mesonen darstellt, wurde nach der Gaußschen Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Die Neigung ergibt den Absorptionskoeffizienten $\frac{\Delta N}{\Delta h \cdot N} = 0,06\% \pm 0,01$ pro Gramm Blei pro cm^2 , wobei N die Intensität und h die Stärke des Bleifilters bedeutet. Der Absorptionskoeffizient ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich für die verschiedenen Meßreihen, da die Filter das Spektrum der harten Komponente natürlich noch nicht ändern. Derselbe Massenabsorptionskoeffizient ergibt sich auch aus dem Unterschiede der Intensität der harten Strahlung mit und ohne Filter über den Zählrohren. Die Absorption durch das Dach entspricht auch den abgeschätzten 50 g/cm^2 (Tabelle 1).

Tabelle 1. Gemessene Anzahl der Dreifachkoinzidenzen pro Stunde und der auf 0 cm Blei extrapolierte Anteil der harten Komponente.

Bleifilter zwischen den Zählrohren cm	Zahl der Dreifachkoinzidenzen pro Stunde				
	auf dem Dach in Luft	unter dem Dach			
		hinter Kohle	hinter Wasser	hinter Eisen	ohne Filter
0	$90,9 \pm 1,0$	$72,9 \pm 0,9$	$73,0 \pm 1,1$	$70,5 \pm 0,8$	$77,6 \pm 1,3$
3,5	$74,2 \pm 1,3$	$62,8 \pm 1,1$	$62,3 \pm 0,9$	$59,9 \pm 0,9$	—
5,5	$69,4 \pm 1,0$	$60,5 \pm 1,1$	$59,9 \pm 0,9$	$59,2 \pm 1,0$	—
7,0	$66,0 \pm 1,2$	$59,0 \pm 1,1$	$57,9 \pm 0,9$	$58,4 \pm 1,1$	$62,2 \pm 1,7$
9,7	—	$57,1 \pm 0,9$	$56,5 \pm 0,8$	$56,2 \pm 0,9$	$59,2 \pm 1,5$
10,35	$63,5 \pm 1,0$	—	—	—	—
14,7	$61,5 \pm 0,9$	$54,0 \pm 0,8$	$54,3 \pm 0,8$	$55,4 \pm 0,8$	$58,7 \pm 1,6$
19,55	$58,2 \pm 0,9$	$52,8 \pm 0,9$	$51,9 \pm 0,8$	$52,9 \pm 0,7$	$54,6 \pm 1,5$
24,4	$56,1 \pm 0,8$	$49,9 \pm 0,7$	$50,3 \pm 0,8$	$50,6 \pm 0,7$	$53,8 \pm 1,6$
Harter Anteil bei 0 cm Blei	69,1	61,0	60,6	61,0	64,1

Die Trennung der Komponenten durch geradlinige Extrapolation dieser Mesonenabsorption auf 0 cm Bleifilter — welche zwar allgemein üblich, aber nicht als richtig gesichert ist — ergibt für das Verhältnis W/H von weicher zu harter Strahlung in einer Höhe von 110 m ü. M. folgende Werte:

Filter über den Zählrohren	—	Wasser	Kohle	Eisen
W/H	31,6 %	20,5 %	20,0 %	15,6 %

Die Meßergebnisse geben zunächst eine Aussage über die Materialabhängigkeit der Erzeugung weicher Sekundärer durch Mesonen. Es zeigt sich, daß im leichten Material mehr weiche Strahlung erzeugt wird als im schweren. In Luft wird besonders viel weiche Strahlung gefunden. Dieser hohe Anteil läßt sich durch den Mesonenzerfall deuten: Die weiche Strahlung in Luft enthält Zerfallselektronen. Die Differenz zwischen dem Verhältnis W/H in Luft und hinter Kohle oder Wasser stellt die Zahl der Zerfallselektronen, die aus dem Zerfall bewegter Mesonen stammen, und der von ihnen ausgelösten Schauerteilchen dar. Die 31,6 % setzen sich also zusammen aus 20 bis 20,5 % weicher Strahlung, welche in Luft wie auch im leichten dichten Material von den Mesonen durch Kern- und Ionisationsprozesse erzeugt wird, und etwa 11,4 %, welche vom Zerfall der Mesonen herrührt.

Euler [3] berechnet das Spektrum, das aus einem Mesonenspektrum, welches in der Stratosphäre von den Primärelektronen erzeugt wird, in der Atmosphäre entsteht, und das Spektrum, das sich aus den Elektronen des

spontanen Zerfalls nach der Kaskadentheorie bildet und mit dem Mesonenspektrum ins Gleichgewicht kommt. Das Verhältnis der Zahl der Elektronen aus dem Zerfall zur Zahl der durchdringenden Teilchen in einer Tiefe T unter dem Atmosphären Gipfel beträgt darnach:

$$\kappa = \frac{9}{4} \frac{X_0}{\tau c} \frac{Mc^2}{2E_j} + \frac{1}{2} \frac{Mc^2}{aT} \quad (2)$$

Dabei bedeutet X_0 diejenige Strecke, auf der ein Elektron durch Bremsstrahlung im Mittel seine halbe Energie verliert, Mc^2 ist die Ruhenergie des Mesons. Das zweite Glied gibt den Anteil der Zerfallselektronen aus ruhenden Mesonen. Setzt man unseren experimentell bestimmten Wert für $\frac{W_z}{H} = \kappa - \frac{1}{2} \frac{Mc^2}{aT} = 0,11$ ein, so ergibt sich mit $Mc^2 = 8 \cdot 10^7$ e-Volt, $E_j = 1,5 \cdot 10^8$ e-Volt und $X_0 = 275$ m die Zerfallszeit

$$\tau = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$$

Rossi [4] hat eine andere Abschätzung der relativen Anzahl der Zerfallselektronen gegeben ohne Anwendung der Kaskadentheorie: Die Energie des Zerfallselektrons wird zuletzt sicher zur Ionisation verwendet. Je nach der Anfangsenergie werden die Elektronen teils selbst durch Ionisation bald nach ihrer Entstehung steckenbleiben, teils vorher sich multiplizieren, und die Schauerteilchen geben durch Ionisation ihre Energie ab. Im Experiment, bei dem die weiche Strahlung durch ein Filter der Dicke x_0 g/cm² herausgefiltert wird, mißt man als harte Strahlung die Zahl N der Mesonen oberhalb eines durch x_0 gegebenen Impulses p_0 . Die beim Zerfall der Mesonen in einer Schicht von 1 g/cm² umgesetzte Energie E setzt sich zusammen aus der Energie der Mesonen mit Impulsen oberhalb p_0 , derjenigen von Mesonen unterhalb p_0 und der Energie von Mesonen, die vor dem Zerfall zur Ruhe kamen. Rossi findet für die Energie E/N :

$$\frac{E}{N} = \frac{Mc^2}{\rho c \tau} \left[1 + (p_0 - \text{arc tg } p_0) \frac{\mu}{a} \right] + Mc^2 \mu \quad (3)$$

Es sei hierbei $Mc^2 = 8 \cdot 10^7$ e-Volt die Ruhenergie der Mesonen, τ ihre Zerfallszeit, $a = 0,025 Mc^2$ ihr Energieverlust durch Ionisation in 1 g/cm², ρ die Dichte der Luft und $x_0 = 160$ g/cm², was einem Impuls $p_0 \approx 4 Mc$ entspricht. Der Absorptionskoeffizient μ der Mesonen im dichten Material wird aus den Bleiabsorptionskurven entnommen. Setzt man für den Wert der Energie zur Erzeugung eines Ionenpaares denselben Wert, den man für energieärmere Strahlung kennt, $V_0 = 34,6$ e-Volt ein, dann besagt Gleichung (3), daß jedes Meson, das mit einem Impuls $> p_0$ aus der Atmosphäre kommt, infolge des Zerfalls von einer weichen Strahlung begleitet ist, die eine Ionisation

$$J_s = E/2 N V_0 \text{ Ionen} \cdot \text{cm}^2/\text{g Luft} \quad (4)$$

verursacht. Der Faktor $1/2$ rührt davon her, daß beim Zerfall des Mesons seine Energie durchschnittlich nur zur einen Hälfte auf das Elektron übertragen wird, zur anderen auf das gleichzeitig entstehende Neutrino. Aus Gleichung (4) findet man annähernd die Zahl W_z/H_{p_0} der Zerfallselektronen pro Meson durch Division mit der spezifischen Ionisation J_{sp} der kosmischen Strahlung, die man aus Parallelmessungen mit Zählrohr und Ionisationskammer kennt. Setzt man Gleichung (3) in (4) ein, dann erhält man für bekannten Zerfallselektronenanteil W_z/H_{p_0} eine Bestimmungsgleichung für die mittlere Lebensdauer der Mesonen:

$$\tau = \frac{M c^2}{e c} \frac{\left[1 + (p_0 - \arctan p_0) \frac{\mu}{a} \right]}{\frac{W_z}{H_{p_0}} - 2 V_0 J_{sp} - M c^2 \mu} \quad (5)$$

Hierbei ist $\frac{J_z}{J_{sp}} = \frac{W_z}{H_{p_0}}$ das Verhältnis der Zahl der Zerfallselektronen zur Zahl derjenigen Mesonen, die $x_0 = 160 \text{ g/cm}^2$ Blei durchdringen können. Diese Zahl ist aus den Bleiabsorptionskurven abzulesen. Man bildet also jetzt zur Bestimmung der Zerfallszeit das Verhältnis der Intensität der weichen Strahlung, die man durch Extrapolation der harten Komponente auf 0 cm Bleifilter findet, zur Mesonenintensität bei $x_0 = 160 \text{ g/cm}^2$ Bleifilter aus den Kurven in Luft und hinter Wasser. Die Werte für die Intensität der weichen Strahlung enthalten zwar noch Elektronen, die von den langsamen Mesonen stammen, welche in den 160 g/cm^2 Blei steckenblieben, doch fällt dieser Anteil heraus, weil man die Differenz der weichen Anteile in Luft und Wasser zu bilden hat, um die Zahl der Zerfallselektronen pro Meson mit einem Impuls $p_0 = 4 Mc$ zu erhalten. Dieser Wert ist in Gleichung (5) einzusetzen. Man erhält daraus für die Zerfallszeit der Mesonen mit einem mittleren Wert für $J_{sp} = 100$ Ionen pro cm Luft und dem Wert für die Zahl der Zerfallselektronen pro Meson mit einem Impuls p_0 $W_z/H_{p_0} = 0.13$

$$\tau = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$$

Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Messungen anderer Autoren. Die Bestimmung der Zerfallszeit aus dem Anteil der Zerfallselektronen ist ein Mittel, das Ergebnis meiner Messungen zu prüfen: Stimmt der gefundene Wert für die mittlere Lebensdauer mit den bisherigen aus anderen Methoden gewonnenen Werten überein, dann darf man annehmen, daß in Meereshöhe die Anzahl der Zerfallselektronen pro Meson etwa 0,11 beträgt.

Zunächst fällt am Ergebnis über die Zerfallszeit auf, daß die Abschätzungen von Euler und von Rossi verschiedene Werte liefern. Als

Konstante sind im Ausdruck (2) die Strahlungseinheit X_0 und die Grenzenergie E_j enthalten. Es besteht zwar nach Oppenheimer [12] die Möglichkeit, daß diese abgeschätzten Werte E_j sich bei genauer Rechnung ändern, doch kann man glauben, daß der eingesetzte Wert nicht wesentlich falsch ist, da ja die experimentellen Ergebnisse über die kleinen Schauer durch die Kaskadentheorie mit diesen Werten richtig wiedergegeben werden. Die Unsicherheit der Mesonenmasse geht in beide Ausdrücke (2) und (3) als Faktor ein, ebenso die Bestimmung des weichen Anteils durch geradlinige Extrapolation der Absorptionskurve für Mesonen auf 0 cm Blei, die bei Rossi in die Rechnung eingeht. Der Wert nach Rossi ist vor allem unsicher durch die geringe Genauigkeit, mit der die spezifische Ionisation bekannt ist. Die Werte hierfür schwanken zwischen 90 und 160 Ionen pro cm Luft [18]. Das ergibt nach Gleichung (5) Werte für τ von $3,6 - 2,1 \times 10^{-6}$ sec. Die Werte aus Gleichungen (2) und (5) sind also trotzdem merklich verschieden. [Um den Wert $4,8 \cdot 10^{-6}$ sec aus (5) zu erhalten, müßte man als spezifische Ionisation $J_{sp} = 70$ Ionen/cm einsetzen.] Rossi weist darauf hin, daß die Abschätzungen der Elektronenzahl, bei denen die Kaskadentheorie eingeht, wie bei Euler, zuverlässige Resultate nur für Elektronen oberhalb der Energie E_j liefern, während die meisten beobachteten Energien gleicher Größenordnung sind oder darunter liegen. In diesem Sinne sind die verschiedenen Werte erklärlich, der Wert aus Gleichung (2) stellt dann eine obere Grenze für die Lebensdauer des Mesons dar. In Anbetracht der Unsicherheit für die Größe der spezifischen Ionisation kann man daher aus den Experimenten auf eine Zerfallszeit $\tau = 2 - 3,5 \cdot 10^{-6}$ sec schließen.

Der Vergleich mit anderen Bestimmungen der mittleren Lebensdauer der Mesonen zeigt, daß der gefundene Wert zu den stark schwankenden Angaben der verschiedenen bisherigen Messungen paßt. Ungerechnet auf gleiche Ruhenergie der Mesonen von $8 \cdot 10^7$ e-Volt liegen die Werte zwischen $4 \cdot 10^{-7}$ (Kolhörster [14]) und $< 9,6 \cdot 10^{-6}$ sec (Pomerantz [15]). Die bisherigen Bestimmungen der Zerfallszeit beruhen fast alle auf der zusätzlichen Absorption der Mesonen in Luft durch den Zerfall. Es wird entweder die Mesonenabsorption in Luft und in dichter Materie verglichen, oder es wird der Intensitätsunterschied gemessen, nachdem die Mesonen in Luft verschiedene Wege zurückgelegt haben. Verschiedene Mesonenwege hat man entweder bei Variation der Einfallsrichtung der registrierten Strahlung oder bei Benutzung des Temperatur- oder Barometereffekts. Es fällt auf, daß aus dem Barometereffekt eine besonders kleine Zerfallszeit folgt. Beim Vergleich der Mesonenabsorption in Luft

und dichtem Material sind zwar größere Effekte zu erwarten als beim Barometer- und Temperatureffekt, aber es besteht die Schwierigkeit, die einer Luftschicht äquivalente Schicht für den Energieverlust der Mesonen durch Ionisation zu bestimmen, vor allem beim Vergleich mit schwerem Material. Es ist auch möglich, daß solche Versuche dadurch eine zu geringe Zerfallswahrscheinlichkeit liefern, daß in dichtem Material langsame Mesonen außer Ionisationsverlust zu erleiden noch durch Einfangung verschwinden, während in Luft Einfangung zu vernachlässigen ist [16]. Experimente dieser Art ergaben meist Werte zwischen 2 und $6 \cdot 10^{-6}$ sec, also in guter Übereinstimmung mit meinem Wert aus dem Zerfallelektronenanteil. Allerdings wurde von anderen Forschern [17] dabei auch einmal gar kein Effekt gefunden.

Um diese Unsicherheit bei der Abschätzung äquivalenter Schichten zur Bestimmung der Zerfallszeit zu umgehen, wurden von einigen Autoren bereits Bestimmungen der Zahl der Zerfallelektronen unternommen: Clay und Mitarbeiter [18] bestimmen diese Zahl halbempirisch aus dem bei verschiedenen Richtungen gegen die Vertikale gemessenen Anteil der weichen Komponente an der Gesamtstrahlung in Luft und dem nach Bhabha berechneten Anteil der weichen Strahlung aus Ionisationsschauern. Sie geben für einen Neigungswinkel 60° gegen den Zenit die Lebensdauer für Mesonen $\tau = 4 \cdot 10^{-6}$ sec an. Nun zeigen aber die obigen Messungen, daß hinter leichtem Material mehr weiche Strahlung gefunden wird als nach Bhabha theoretisch zu erwarten ist: In leichtem Material sollte nämlich nach Bhabha ein Teilchen von 100 Elektronenmassen bei einer Energie von 10^{10} e-Volt durchschnittlich von 0,07 Elektronen begleitet sein, in Blei von 0,19 Elektronen. Der experimentelle Wert für Eisen (0,16) ist vergleichbar mit dem theoretischen; aber für Kohle und Wasser wurde 0,20 gefunden. Der Gang mit der Ordnungszahl ist also experimentell umgekehrt. Die gleiche Materialabhängigkeit finden auch Cocconi und Tongiorgi [19]: Sie vergleichen die Intensität mit und ohne 10 cm Blei zwischen vertikal übereinanderliegenden Zählrohren unter ungefähr 200 g/cm^2 Blei, Eisen und Sand und finden mit abnehmender Dichte des Materials Zunahme der darin von den Mesonen erzeugten weichen Strahlung. Der weiche Anteil steigt von Blei zu Sand von 8 bis 15%. Daß die Werte für den weichen Anteil ausgesprochen niedrig sind, liegt wohl daran, daß die Filterdicke dem zweiten Rossi-Maximum entsprach, wo harte Schauer auftreten. Die Messungen von Clay und Duvergé [20] unter Wasser, Eisen und Blei sind nicht ohne weiteres vergleichbar, weil zur Ausfilterung der weichen Strahlung eine Bleischicht von nur 5 cm verwendet wurde,

Außerdem wurde die ankommende Strahlung durch 25 cm Eisen vorgefiltert. Die Ergebnisse zeigen aber auch die gleiche Materialabhängigkeit im Gegensatz zu der theoretisch erwarteten.

Dieser umgekehrte Gang mit der Ordnungszahl wurde auch von Stuhlinger [21] mit der Wilson-Kammer festgestellt; er fand hinter Aluminium mehr Elektronen als hinter Blei. Ebenfalls zeigte er sich bei Untersuchungen der großen Hoffmannschen Stöße von Nie [22].

Nach Oppenheimer [12] könnte eine Deutung dafür darin liegen, daß die Streuung im schweren Material größer ist als im leichten und deshalb die Ionisation hinter Blei bei bestimmten Geometrien der Meßanordnung geringer wird. Bei den Versuchen von Cocconi und Tongiorgi wurde allerdings die Geometrie geändert, indem der Abstand des Filters über den Zählrohren variiert wurde, doch blieb dabei das Verhältnis von weicher zu harter Strahlung konstant. Es muß daher erwartet werden, daß außer den bisher angenommenen Arten der Erzeugung Sekundärer durch Mesonen noch Prozesse auftreten, die diese Materialabhängigkeit erklären.

Rein experimentell den Anteil der Zerfallselektronen zu bestimmen, wurde bisher von Bernardini und Mitarbeitern [23] und von Alexeeva [24] versucht. Bernardini mißt den gleichen Anteil weicher Strahlung in 2000 m Höhe mit 170 g/cm^2 Erde über der Anordnung wie in 400 m ohne Filter, also unter der gleichen Masse. Darnach treten keine Zerfallselektronen auf, das Experiment spricht also gegen einen Mesonenzerfall. Allerdings besteht die Möglichkeit, daß in 2000 m Höhe unter dem Filter noch Schauer energiereicher Primärstrahlung auftreten.

Während meiner Messungen veröffentlichte Alexeeva [24] eine experimentelle Bestimmung der Zahl der Zerfallselektronen: Alexeeva mißt die Intensität mit und ohne 12 cm Blei zwischen den Zählrohren in Luft und hinter 160 g/cm^2 Holz und findet 0,08 Zerfallselektronen pro Meson. Der Wert für den weichen Anteil unter Holz (0,20) stimmt mit meinem unter Wasser und Kohle überein. Daß die verwendete Holzschicht genügt, um alle ankommende weiche Strahlung zu absorbieren, zeigt Alexeeva durch eine Messung unter nur 20 g/cm^2 Holz, wo der weiche Anteil schon nur noch 24% beträgt. Durch die weiten Fehlergrenzen beider Messungen ist der Wert von Alexeeva noch in Übereinstimmung mit meinem. Alexeeva findet bei gleicher Höhenlage verhältnismäßig wenig weiche Strahlung in Luft. Der Anteil der weichen Strahlung an der Gesamtintensität in Luft wurde schon häufig bestimmt. Für Meeresniveau werden Werte von 20 bis 80% angegeben (Nielsen und Morgan [25]: 20 bis 28%,

Stuhlinger [21] und Street und Woodward [26]: 30%, Auger [11]: 25%); aus Alexeevas Wert ergibt sich 21%, mein Wert (24%) stimmt etwas besser zu den bisherigen Messungen.

Die Bestimmung des weichen Anteils ist natürlich wesentlich abhängig von dem bei der Extrapolation eingesetzten Absorptionskoeffizienten der Mesonen. Der mittlere Wert aus den vier Bleiabsorptionskurven beträgt $0,65 \cdot 10^{-3} \pm 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{g}$ und stimmt innerhalb der Meßfehler überein mit Angaben aus Zählrohrmessungen anderer Autoren (Auger [27]: $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{g}$, Rossi [5]: $0,56 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{g}$, Sittkus [28]: $0,57 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{g}$). Durch diese Übereinstimmung ist ausgeschlossen, daß die Meßergebnisse durch seitliche Schauer gefälscht wurden, da diese zu einer Unterschätzung der Mesonenabsorption geführt hätten.

Auch etwaige Schauer, die im Bleifilter entstehen, können als Fehlerquelle vernachlässigt werden, da die Filterbreite nach Schwegler [29] höchstens für ganz dünne Schichten etwas ausmachen kann; diese Kurvenpunkte sind aber nicht wesentlich für die Untersuchung.

Schließlich könnte eine Fehlerquelle noch darin liegen, daß die verwendeten Filter über den Zählrohren nicht zur Absorption aller auffallenden Zerfallselektronen ausreichen. Zwar haben die meisten Zerfallselektronen nur Energien $\leq 1,5 \cdot 10^8 \text{ e-Volt}$ [4], welche die verwendeten Filter sicher nicht durchdringen können; aber es ist theoretisch möglich, daß die wenigen energiereichen Zerfallselektronen sich im Filter multiplizieren und hinter vier Strahlungseinheiten — was etwa der Masse des Daches und des Filters aus leichtem Material entspricht — noch solche Kaskaden energiereicher Zerfallselektronen auftreten, während 10 cm Eisen sicher ausreichen, um sie zu absorbieren. Wie groß der Anteil solcher Kaskaden sein kann, läßt sich aber theoretisch schwer abschätzen.

Gegen diese Möglichkeit sprechen aber einige experimentelle Ergebnisse: Einmal ergab eine Messung ohne Filter, unter dem Dach allein, die allerdings nicht mit der gleichen Genauigkeit durchgeführt wurde wie die übrigen, einen nur wenig höheren Wert für den weichen Anteil als hinter Wasser oder Kohle (Tabelle 1). Ferner zeigt die Messung von Alexeeva [24], daß bei zunehmender Filterdicke (≈ 5 Strahlungseinheiten) der Wert für den weichen Anteil nicht abnimmt.

Drittens ist zu bedenken, daß die auffallende Materialabhängigkeit kleiner werden müßte, wenn hinter dickeren Schichten gemessen würde, falls bei meinen Messungen noch Sekundäre energiereicher Zerfallselektronen hinter den Filtern registriert worden wären. Das ist aber nach den Messungen von Cocconi und Tongiorgi [19] nicht der Fall. Außerdem wird diese

Materialabhängigkeit auch beim Vergleich des weichen Anteils hinter genügend dicken Filtern aus Blei und Eisen gefunden.

Rein experimentell scheint also die Voraussetzung dieser Arbeit berechtigt zu sein, daß nämlich der weiche Anteil hinter den verwendeten Filtern als Sekundärstrahlung, welche von den Mesonen im Filter erzeugt worden ist, aufzufassen ist.

Es besteht natürlich auch die Möglichkeit, den Anteil der Zerfallselektronen aus der Differenz der weichen Anteile in Luft und hinter Eisen zu bestimmen. Doch geht eben hier die Materialabhängigkeit der Schauererzeugung durch die Mesonen ein: Bei Einsetzen der Ergebnisse der Theorie von Bhabha liefert dieser Weg eine untere Grenze für den Zerfallselektronenanteil, nach der experimentellen Materialabhängigkeit dagegen eine obere Grenze.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. G. Hoffmann dafür danken, daß ich in seinem Institut arbeiten durfte. Herrn Dr. habil. H. Euler danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Prof. W. Heisenberg und Herrn Prof. G. Hoffmann für wertvolle Ratschläge

Literatur.

- 1] Euler u. Heisenberg, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **17**, 1, 1938. —
- 2] Kulenkampff, *Verh. d. D. Phys. Ges.* **1938**, S. 92. — 3] Euler, *ZS. f. Phys.* **110**, 692, 1938. — 4] Rossi, *Phys. Rev.* **57**, 469, 1940. — 5] Rossi, *ZS. f. Phys.* **82**, 161, 1933. — 6] Trumphy, ebenda **113**, 582, 1939. — 7] Neher u. Harper, *Phys. Rev.* **49**, 940, 1936. — 8] Auger, *Rev. Mod. Phys.* **11**, 206, 1939. — 9] Kolhörster, Matthes u. Weber, *Naturwissensch.* **26**, 26, 1938. — 10] Greinacher, *ZS. f. Phys.* **4**, 195, 1921. — 11] Auger, *Kernphysik* (Züricher Vorträge), Hrg. Bretscher. — 12] Oppenheimer, *Rev. Mod. Phys.* **11**, 264, 1939. — 13] Miehl nickel, *Höhenstrahlung* (Verlag Steinkopff, Dresden u. Leipzig). — 14] Kolhörster u. Matthes, *Phys. ZS.* **40**, 142, 1939. — 15] Pomerantz, *Phys. Rev.* **57**, 1, 1940. — 16] Yukawa u. Okayama, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.* **36**, 385, 1939. — 17] Bernardini, Cacciapuoti, Ferretti, Piccioni u. Wick, *Publ. Ist. Geofis. Nr.* **27**, 1939. — 18] Clay, Jonker u. Wiersma, *Physica* **6**, 2, 174, 1939. — 19] Cocconi u. Tengiorgi, *Ric. Sci.* **10**, 733, 1939. — 20] Clay u. Duvergé, *Physica* **6**, 2, 171, 1939. — 21] Stuhlinger, *ZS. f. Phys.* **116**, 281, 1939. — 22] Nie, ebenda **99**, 453, 1936. — 23] Bernardini, Cacciapuoti u. Piccioni, *Ric. Sci.* **10**, 809, 1939. — 24] Alexeeva, *C. R. Acad. Sci. URSS.* **26**, 28, 1940. — 25] Nielsen u. Morgan, *Phys. Rev.* **54**, 245, 1938. — 26] Street u. Woodward, s. Zitat 1. — 27] Auger, *Journ. Phys. Rad.* **7**, 58, 1936. — 28] Sittkus, *ZS. f. Phys.* **108**, 421, 1938. — 29] Schwagler, ebenda **98**, 64, 1935.

Die Temperaturabhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung von Benzol.

Von E. Winkler, Halle a. S.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1941.)

Es wird eine Zylinderapparatur mit rotierendem Außenzylinder zur Erzeugung einer Strömungsdoppelbrechung in Flüssigkeiten beschrieben. Die Anordnung gestattet, das Geschwindigkeitsgefälle beliebig zu erhöhen, ohne den Spalt zwischen feststehendem und rotierendem Zylinder zu verkleinern. Ausgemessen wurde die Strömungsdoppelbrechung von Benzol in Abhängigkeit vom Strömungsgefälle und von der Temperatur. Die Ergebnisse lassen einen Einfluß der Nahordnung der Flüssigkeitsmoleküle auf die Maxwell-Konstante in der Nähe des Schmelzpunktes erkennen.

1. Einleitung.

Seit ihrer Entdeckung durch Maxwell¹⁾ hat man die Strömungsdoppelbrechung bei vielen Flüssigkeiten nachweisen und messen können. Ihr Betrag Δn hängt einmal ab von dem Geschwindigkeitsgefälle q in der Flüssigkeit, von ihrem Brechungsexponenten n und ihrer Viskosität η , zum anderen geht die geometrische Form bzw. die optische Anisotropie ihrer Moleküle als Maxwellsche Konstante M ein. So gilt nach Maxwell:

$$\Delta n = M \cdot q \cdot n \cdot \eta.$$

Jedoch ist nach der neueren Vorstellung über die molekulare Struktur der Flüssigkeiten auch ein Einfluß der Nahordnung der Moleküle und damit der Dichte und der Temperatur auf die Konstante M zu erwarten. Nach einem solchen zu suchen, war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Für einzelne Temperaturen liegen zahlreiche Untersuchungen homogener Flüssigkeiten vor, vor allem von Vorländer und Walter²⁾, später von Sadron³⁾ sowie von Buchheim, Stuart und Menz⁴⁾. Die Methode zur Messung der Strömungsdoppelbrechung ist bei allen Autoren die gleiche und unterscheidet sich im Prinzip nicht von der, die bereits von Kundt, Couette und Mallock⁵⁾ angewendet wurde. Es sind stets Apparaturen verwendet worden, bei denen sich die Flüssigkeit im Raum zwischen zwei koaxialen Zylindern befand, von denen der innere rotierte, während der

¹⁾ I. Cl. Maxwell, Proc. Roy. Soc. London (A) **22**, 46, 1873. — ²⁾ D. Vorländer u. R. Walter, ZS. f. phys. Chem. (A) **118**, 1, 1925. — ³⁾ Ch. Sadron, Journ. de Phys. et le Radium **7**, II, 1936. — ⁴⁾ W. Buchheim, H. A. Stuart u. H. Menz, ZS. f. Phys. **112**, 407, 1939. — ⁵⁾ A. Kundt, Wied. Ann. **13**, 110, 1881; M. M. Couette, Ann. de Chim. et de Phys., 6. Serie; A. Mallock, Phil. Trans. (A) 1896.

äußere feststand. Es treten dann Zug- und Druckkräfte in der Flüssigkeit auf, unter deren Wirkung die Moleküle — sofern ihre Form von der Kugelgestalt abweicht — ihre Achsen bei überwiegender Wärmebewegung im Winkel von 45° zum Strömungsgefälle, also zum Zylinderradius, einstellen. Bei überwiegenden orientierenden Kräften würde schließlich parallele bzw. senkrechte Stellung der Achsen zum Geschwindigkeitsgradienten eintreten.

Bei diesen Untersuchungen ist es nun wesentlich, daß im *laminaren* Bereich der Strömung gemessen wird; denn wie Sadron (l. c.) gezeigt hat, ändert sich die Größe $M' = M \cdot n \cdot \eta$ beim Übergang zu turbulenter Strömung derart, daß man sowohl größere als auch kleinere Werte der Doppelbrechung erhält. Dasselbe geht auch aus dem Diagramm in der Arbeit von Buchheim, Stuart, Menz (l. c.) hervor. Will man aber bei laminarer Strömung arbeiten, so darf die Umdrehungszahl des rotierenden Innenzylinders einen kritischen Wert N_{kr} nicht überschreiten. Dieser ist nach Taylor¹⁾ gegeben durch

$$N_{kr} = \frac{\eta}{\varrho} \cdot \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{r_a - r_i}{0,057 r_i^2 (r_a - r_i)^3}}.$$

Dabei sind r_i , r_a die Radien des Innen- bzw. Außenzylinders, η die Viskosität und ϱ die Dichte der Flüssigkeit. Will man nun mit möglichst großer Drehzahl arbeiten, um Substanzen mit geringer Doppelbrechung zu untersuchen, so muß man notwendig zu sehr geringen Spaltbreiten ($r_a - r_i$) übergehen. Das Strömungsgefälle wird dadurch zwar größer, doch ist damit zugleich eine starke Intensitätsabnahme des durchgehenden Lichtbündels verbunden. Zum anderen ergeben sich große Schwierigkeiten, die Reflexion an den Zylinderwänden zu vermeiden, die eine zusätzliche Phasenverschiebung des Lichtes hervorruft. Durch diese beiden Effekte ist einer Steigerung des Geschwindigkeitsgefälles praktisch bei Werten von $4000 - 5000 \text{ sec}^{-1}$ eine Grenze gesetzt.

Aus diesem Grunde wurde versucht, eine Apparatur zu entwickeln, die es erlaubt, trotz größerer Spaltbreite mit höheren Geschwindigkeitsgradienten zu arbeiten als bisher. Das gelingt tatsächlich durch Umkehrung der Rotation.

2. Vorteile des rotierenden Außenzylinders.

Schon Mallock (l. c.) und Couette (l. c.) stellten fest, daß N_{kr} einen größeren Wert hat, wenn der äußere Zylinder rotiert und der innere feststeht, als wenn umgekehrt der Innenzylinder umläuft und der Außen-

¹⁾ C. I. Taylor, Phil. Trans. (A) **223**, 289, 1923.

zylinder in Ruhe ist. Für die Strömungsform ist es danach nicht gleichgültig, ob der innere oder der äußere Zylinder rotiert. Die Rechnungen von Taylor (l. c.) für den rotierenden Außenzylinder ergeben sogar, daß hier eine kritische Drehzahl überhaupt nicht existiert, so daß die von Couette und Mallock schließlich beobachtete Turbulenz wohl auf äußere Störungen zurückgeführt werden muß.

Taylor beschränkt sich bei seinen Rechnungen allerdings auf den Fall, daß $(r_a - r_i)$ klein gegenüber r gesetzt werden kann. Später hat dann Synge¹⁾ das gleiche Problem auf anderem Wege gelöst, ohne irgendwelche Annahmen über die Radiendifferenz zu machen und kommt zu demselben Resultat wie Taylor. Genau wie eine Flüssigkeitsschicht mit veränderlicher Dichte der Schwerkraft gegenüber stabil ist, wenn die Dichte nach oben abnimmt, ist also auch eine Schicht mit veränderlicher Geschwindigkeit der Zentrifugalkraft gegenüber stets stabil, wenn die Geschwindigkeit

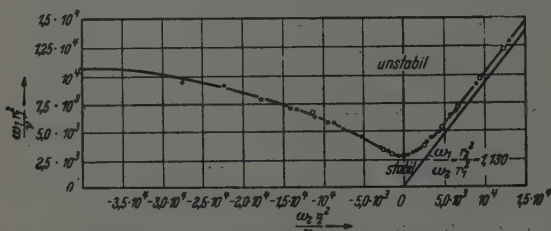


Fig. 1. Stabilitätsgrenze bei konzentrisch rotierenden Zylindern für $r_2/r_1 = 1,06$.
(Diese Figur ist dem Handbuch der Physik Bd. VII, S. 163 entnommen.)

nach außen zunimmt. Taylor findet bei seinen Rechnungen das von Rayleigh²⁾ für eine ideale reibungslose Flüssigkeit aufgestellte Stabilitätskriterium

$$\omega_2 r_2^2 > \omega_1 r_1^2$$

auch für viskose Flüssigkeiten erfüllt. Dabei bedeuten ω_1 und r_1 Winkelgeschwindigkeit und Radius des Innenzylinders, ω_2 und r_2 die entsprechenden Größen des Außenzylinders. Für einen festen Wert von r_2/r_1 ergibt sich im einzelnen die in Fig. 1 in der Ebene der beiden Reynoldsen Zahlen $\omega_i r_i^2/\nu$ dargestellte Stabilitätsgrenze. ν bezeichnet dabei in üblicher Weise die kinematische Zähigkeit η/ρ .

Steht also der Außenzylinder fest ($\omega_2 r_2^2/\nu = 0$), so wird mit wachsendem $\omega_1 r_1^2/\nu$ die Stabilitätsgrenze schon sehr bald erreicht, da die Grenzkurve,

¹⁾ J. L. Synge, Proc. Roy. Soc. London (A) 167, 250, 1938. — ²⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) 1917, S. 148.

die laminares und turbulentes Gebiet trennt, für $\omega_2 r_2^2/\nu = 0$ ein Minimum hat. Rotiert dagegen der Außenzylinder, so kann $\omega_2 r_2^2/\nu$ also auch seine Winkelgeschwindigkeit beliebig groß werden, ohne daß je Turbulenz eintritt.

Die Geschwindigkeit \bar{u} der Schichten einer laminaren Strömung zwischen zwei coaxialen Zylindern mit den Radien r_i und r_a , von denen der äußere mit der Geschwindigkeit U umläuft, ist gegeben durch:

$$\bar{u} = \frac{U \cdot r_a}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(r - \frac{r_i^2}{r} \right),$$

wenn r der Radius der beobachteten Schicht ist. Dabei ist unter Einführung der sekundlichen Umdrehungszahl N des Außenzylinders:

$$U = 2 \pi N r_a$$

und damit:

$$\bar{u} = \frac{2 \pi N r_i^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(r - \frac{r_i^2}{r} \right).$$

Daraus berechnet sich das Geschwindigkeitsgefälle zu:

$$q = \frac{d\bar{u}}{dr} = \frac{2 \pi N r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \left(1 + \frac{r_i^2}{r^2} \right).$$

q ist also annähernd konstant. Mit den hier benutzten Radien $r_i = 5,06$ cm und $r_a = 5,26$ cm ändert sich der Faktor $\left(1 + \frac{r_i^2}{r^2} \right)$ zwischen den Grenzen $r = r_i$ und $r = r_a$ nur von 2,000 bis 1,926. Der Mittelwert beträgt also:

$$q_m = (1,963 \pm 0,037) \cdot \frac{2 \pi N r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} = (165,29 \pm 3,14) N$$

mit größten Abweichungen von nicht ganz 2%. Die Apparatur läßt Drehzahlen bis 9000 Umdr./Min. zu, gestattet also, Geschwindigkeitsgefälle von $q = 24800 \text{ sec}^{-1}$ zu erreichen.

3. Apparaturbeschreibung.

Bei der Konstruktion des Zylinderapparates (Fig. 2) waren folgende Einzelheiten zu beachten.

Bei zwangsweiser Führung ergeben sich bei den hohen Drehzahlen und der Größe der rotierenden Massen infolge der unvermeidlichen kleinen Abweichungen der Rotationsachsen von der Achse des kleinsten Trägheitsmomentes erhebliche Erschütterungen der Mauern, die sowohl die Sicherheit der optischen Messungen als auch die Stabilität der Strömung gefährden. Deshalb wurde Antriebsmotor und Rotationsapparat zu einem Aggregat

vereinigt mit starrer Verbindung der ruhenden und elastischer Kopplung der rotierenden Teile, und das Ganze mit genau vertikaler Rotationsachse in eine federnde Abspannvorrichtung eingehängt (Fig. 3).

An einer kräftigen Metallplatte *M* hängt nach unten der schwere Motor *R* — mit einer Höchstleistung von 25 PS —. Seine Drehzahl kann

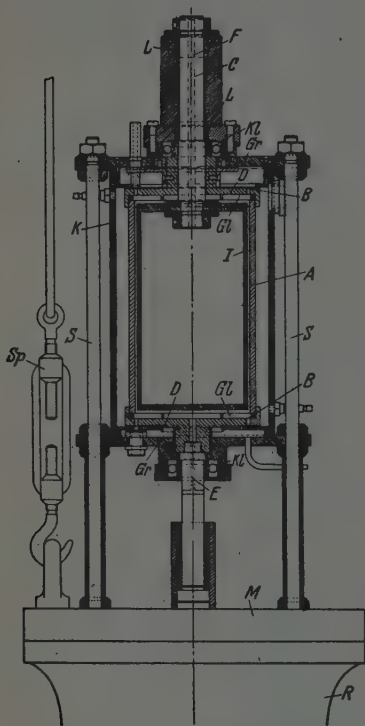


Fig. 2. Konstruktionszeichnung.

A Außenzylinder, *D* Deckel des Außenzylinders, *I* Innenzylinder, *C* Achse des Innenzylinders, *L* Halterung der Achse des Innenzylinders, *Gl* Glasplatten, *K* Kühlzylinder, *Kl* Kugellager des Außenzylinders, *E* Bohrung in der Achse des Außenzylinders zum Füllen des Apparates, *F* Bohrung in der Achse des Innenzylinders zur Durchführung des Thermoelementes und der Kühlleitungen, *B* Bohrungen im Deckel des Außenzylinders für den Durchgang des Lichtbündels, *M* Metallplatte, *R* Motor, *Sp* obere Abspannvorrichtung (nur eine davon angeleitet), *S* Säulen, *Gr* Grundplatten.

durch einen Frequenzumformer zwischen 2800 bis 9000 Umdr./Min. geregelt werden. Die Umdrehungszahl wird mit einem elektrischen Fern-tourenzähler bestimmt. Infolge Frequenzschwankungen schwankte die Drehzahl bis zu 3%. Auf ihrer Oberseite trägt die Metallplatte vier Säulen *S*, die die beiden Grundplatten *Gr* mit unterem und oberem Kugellager *Kl* des Rotationsapparates sowie den Kühlmantel *K*, der den rotierenden Außenzylinder umgibt, tragen. Die Apparatur hat durch diese Anordnung (Fig. 3) einen tiefliegenden Schwerpunkt. Dadurch wird bei sorgfältiger Einstellung in die Senkrechte mittels Wasserwaage völlige Stabilität erreicht.

Besondere Schwierigkeiten machte das flüssigkeitsdichte Aufsetzen der Glasfenster in den oberen und unteren Deckel des rotierenden Zylinders, die durch die Zentrifugalkräfte, die hier 5000 g erreichen, außerordentlich hohen Flüssigkeitsdrucken ausgesetzt sind. Die bisherige Lösung gestattet nur bis zu einer Umdrehungszahl von 5050 Umdr./Min., entsprechend einem Geschwindigkeitsgefälle von $q = 14000 \text{ sec}^{-1}$, heraufzugehen. Die Ausführung zeigt Fig. 4.

Auf die Innenseiten beider Deckelplatten D wurden je zwei konzentrische Messingringe R aufgesetzt, zwischen denen die ringförmigen Kristallglasplatten Gl mit reichlichem Spielraum zu liegen kamen. Nach Versilberung, Verkupferung und Amalgamierung der Glasränder wurde dieser Zwischenraum $Lö$ mit Woodschem Metall ausgegossen. Auch die Verschraubung der Deckelplatten mit dem Zylindermantel wurde mit Woodschem Metall verlötet (Fig. 4).

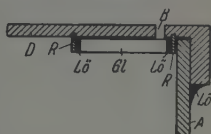
Um die Temperatur genau bestimmen zu können, die sich während der Messung in der Flüssigkeit einstellt, ist in den Innenzylinder ein Thermoelement so eingebaut, daß die Lötstelle an der Zylinderoberfläche liegt. Sie ist so während des Versuches dauernd mit der Flüssigkeit in Berührung,



Fig. 3. Gesamtanordnung der Apparatur. SpA und SpB obere und untere Abspannvorrichtung. Th Thermometer im Ausfluß der Kühlflüssigkeit.

Fig. 4. Abdichtung der Glasplatten.

Gl Glasplatte, D Deckel des Außenzylinders, B Bohrung für Durchgang des Lichtbündels, A Außenzylindermantel, $Lö$ Stellen, die mit Woodschem Metall gelötet sind, R konzentrische Metallringe.



ohne jedoch das Strömungsbild stören zu können. Das Thermoelement ist, bevor der Zylinderapparat zusammengebaut wurde, mit geeigneten Hg-Thermometern geeicht worden. Diese Messung ist im Anschluß an alle Messungen wiederholt worden. Die Ausführung der Drähte des Thermoelementes geschah durch die kräftige hohle Achse C des Innenzylinders,

durch die auch die innere Kühlung erfolgt. Die Achse ist zur starren Halterung dieses Zylinders in zwei 6 cm weit entfernten Lagern *L* gefaßt und genau in die Richtung der Rotationsachse eingestellt.

Um die Temperatur während der Messung konstant zu halten, wurde der Innenzylinder mit einer Kühlflüssigkeit beschickt. Als solche diente Aceton, das mit einer Zirkulationspumpe durch den Innenzylinder und eine Kühlschlange gepumpt wurde. Die Kühlschlange lag in einem Temperaturbad aus Aceton, das durch entsprechendes Einwerfen kleiner Stücke Trockeneis auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden konnte. Hierbei konnte eine Konstanz von $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ erreicht werden. In den Ausfluß ist dicht am Zylinder ein Thermometer *Th* eingebaut (s. Fig. 3), um abschätzen zu können, wann das Kühlmittel einheitliche Temperatur angenommen hat. Nach etwa 10 bis 20 Minuten war die Temperatur des ausströmenden Acetons stets bis auf $\pm 0,25^{\circ}\text{C}$ konstant geworden.

Für das Benzol, dessen Strömungsdoppelbrechung gemessen werden sollte, wurde das reinste kristallisierbare thiophenfreie Präparat der Firma Kahlbaum verwendet. Dieses wurde zunächst destilliert, dann durch einen Glasfilter G 4 gesaugt und schließlich mit Stickstoff durch ein Schottisches Druckfilter G 5 auf 8 sofort in den Zylinderspalt gedrückt, ohne noch einmal mit der Außenluft in Berührung zu kommen. Vor jeder Messung wurde der Apparat wiederholt gefüllt und geleert, um etwa darin befindlichen Staub zu entfernen, der zu einer störenden Aufhellung des Gesichtsfeldes führen würde.

4. Optische Einrichtung.

Die optische Anordnung ist die übliche. Das Licht gelangt von unten her durch ein Umlenkprisma und den Polarisator in den Apparat. Da der Zylinderspalt bei der hier entwickelten Anordnung mit rotierendem Außenzylinder ohne Gefährdung der Laminarität der Strömung weitgehalten werden kann (im vorliegenden Falle 0,2 cm), machte es keine Schwierigkeiten, ein genügend intensives Lichtbündel ohne Wandreflexion durch den Zylinderapparat zu führen. Die Länge des im Spalt zurückgelegten Lichtweges entspricht der Länge des Innenzylinders. Sie beträgt 19,12 cm. Nach Verlassen des Zylinderspaltes durchsetzt das Lichtbündel den Halbschattenkompensator, den Analysator und ein weiteres Umlenkprisma und gelangt schließlich ins Beobachtungsfernrohr.

Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe mit 5- und 7 mm-Kohlen, die bei 110 Volt 16 Amp. aufnahm und deren Intensität völlig ausreichend war. Vor diese war ein Monochromatfilter B der Firma Zeiss geschaltet,

das die grüne Hg-Linie 5460,7 Å, jedoch auch noch schwach das Rot des kontinuierlichen Spektrums der Bogenlampe durchläßt, was mitunter die Einstellung der Halbschattenplatte etwas erschwerte.

Zur Messung ist die Methode des vereinfachten Halbschattenkompensators nach Szivessy und Herzog ¹⁾ verwendet worden, bei der die Halbschattenplatte gleichzeitig Kompensatorplatte ist. Die Phasendifferenz der Halbschattenplatte muß dazu genau bekannt sein. Zu ihrer Eichung benötigt man aber nur eine Hilfsplatte, deren Phasendifferenz nicht bekannt zu sein braucht.

Bei der Eichung der Halbschattenplatte bringt man zunächst die Halbschatten- und die Hilfsplatte in Nullstellung, d. h. in eine solche Stellung zwischen gekreuzte Nikols, daß keinerlei Aufhellung zu sehen ist; dann dreht man die Hilfsplatte um einen kleinen Winkel γ aus dieser Stellung heraus. Um dann wieder maximale Dunkelheit im Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohres und damit maximale Halbschattenempfindlichkeit zu haben, ist es erforderlich, den Analysator um den ebenfalls sehr kleinen Winkel $2s$ nachzudrehen. Bei der Drehung der Halbschattenplatte in ihrer Ebene um 360° zeigen sich dann acht Halbschattenstellungen. Vier davon sind die Nullazimute, die von der Stellung des Analysators abhängen. Die vier anderen, die eigentlichen Kompensationsazimute, sind von der Analysatorstellung unabhängig. Aus den genannten Winkeln γ und $2s$ sowie dem Winkel r zwischen zwei benachbarten Kompensationsazimuten erhält man die Phasendifferenz δ der Halbschattenplatte mit Hilfe der Beziehung:

$$\operatorname{tg}^2 \frac{\delta}{2} = \frac{\sin 2s \sin 2 \cdot (2\gamma - s)}{\cos^2 r \cos^2 2\gamma}.$$

Die folgende Tabelle 1 faßt die Werte zusammen, die bei der Eichung gewonnen wurden:

Tabelle 1.

$a'' - a' = 2s$	$h' - h'' = \gamma$	$k_2 - k_1 = r$
$6' \pm 0,03'$	$-1^\circ 08' \pm 0,07'$	$87^\circ 48' \pm 0,4'$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{\delta}{2} = 17^\circ 12' \pm 0,8\%,$$

$$\delta = 34^\circ 24' \pm 0,8\%,$$

oder auf die Wellenlänge als Einheit bezogen:

$$x_\delta = 0,1045 \pm 0,0008.$$

¹⁾ G. Szivessy u. W. Herzog, ZS. f. Instr. 3, 4, 5, 1940.

Mit der nun bekannten Phasendifferenz der Halbschattenplatte kann man dann nach dem gleichen Verfahren eine unbekannte Doppelbrechung bestimmen. Die Nullazimute und die jeweilig benachbarten Kompensationsazimute bilden den Drehwinkel α miteinander. Für die Phasenverschiebung Δ gilt dann:

$$\operatorname{tg} \Delta = \sin 2\alpha \cdot \operatorname{tg} \frac{\delta}{2}.$$

Der mittlere Fehler der Azimutbestimmungen in der Flüssigkeit beträgt $\pm 5'$ entsprechend einem Gangunterschied von $0,08 \mu$, d. h. $1,6 \cdot 10^{-4}$ Wellenlängen. Das bedeutet für Benzol bei einer Drehzahl von 2800 Umdr. pro Minute und einer Temperatur von 15°C einen Fehler von $\pm 3\%$ und bei einer Drehzahl von 5050 Umdr./Min. und der gleichen Temperatur einen Fehler von $\pm 2\%$.

Wie zu erwarten, waren die Glasplatten, die die Fenster des rotierenden Zylinders abschließen, nicht ganz spannungsfrei. Daher wurde zunächst bei leerem Rotationsapparat die mittlere Doppelbrechung der Glasplatten über ihren Umfang bestimmt. Die Versuche ergaben bei Zimmertemperatur und den Drehzahlen 2800 und 4200 Umdr./Min. den Drehwinkel:

$$\alpha_0 = 1^\circ \pm 0,5',$$

und somit:

$$\operatorname{tg} \Delta_G = \sin 2^\circ \operatorname{tg} 17^\circ 12',$$

$$\Delta_G = 0^\circ 37,01' \pm 1,85',$$

oder in Einheiten der Wellenlänge:

$$x_G = 17,2 \cdot 10^{-4} \pm 0,9 \cdot 10^{-4}.$$

Weiter wurde festgestellt, daß die Größe dieser Doppelbrechung sich mit der Temperatur ändert, und zwar wird α_0 mit sinkender Temperatur größer. Dabei wird offenbar das Woodsche Metall, mit dem die Platten eingelötet sind, härter, so daß zusätzliche Spannungen auftreten. Wegen der Schwierigkeiten, in dem leeren Rotationsapparat die gleichen Temperaturverhältnisse herzustellen, wie im gefüllten Apparat, ist dieser Effekt nicht direkt erfaßbar. Doch wird bei der Auswertung der Messungen ein Weg gezeigt werden, ihn zu eliminieren. Eine orientierende Messung mit dem leeren Apparat bei 0°C ergab den doppelten Betrag:

$$\alpha_0 = 2^\circ \quad \text{und} \quad x_G = 37,7 \cdot 10^{-4}.$$

Die Gesamtdoppelbrechung setzt sich also aus der Glasplattendoppelbrechung und der Strömungsdoppelbrechung des Benzols zusammen. Der

größte gemessene Drehwinkel $\alpha = \alpha_0 + \alpha_a$ beträgt hierbei 6° . Bis dahin weicht der $\sin 2\alpha$ aber nur um 0,8% von einer linearen Funktion ab. Für

$$\operatorname{tg} \Delta = \sin 2(\alpha_0 + \alpha_a) \cdot \operatorname{tg} \frac{\delta}{2}$$

kann daher

$$\operatorname{tg} \Delta = 2(\alpha_0 + \alpha_a) \cdot \operatorname{tg} \frac{\delta}{2}$$

geschrieben werden. Man ist also berechtigt, die Glasplattendoppelbrechung als additives Glied der Gesamtdoppelbrechung zu betrachten. Dadurch, daß zu den Messungen der Strömungsdoppelbrechung bei der Größe der mit der neuen Apparatur erreichbaren Strömungsgefälle unempfindlichere Halbschattenplatten verwendet werden können, wird also zugleich der Anspruch auf Spannungsfreiheit der Glasplatten herabgesetzt.

5. Messung und Auswertung.

Die Doppelbrechung von Benzol wurde bei den Drehzahlen 2800, 4200 und 5050, entsprechend den Gradienten $q_m = 7710, 11600$ und 14000 sec^{-1} gemessen. Wegen der Undichtigkeit der Fenster bei höheren Drehzahlen waren höhere Geschwindigkeitsgefälle noch nicht zu erreichen. Doch stellt der bis jetzt hier erreichte Wert 14000 sec^{-1} schon etwa das Dreifache der bisher bei Beachtung laminarer Strömung erreichten Geschwindigkeitsgefälle dar.

Bei den Messungen wurde die Temperatur zwischen 5 und 80°C variiert und sowohl der Schmelzpunkt als auch der Siedepunkt des Benzols tatsächlich erreicht. Bei den tiefsten Temperaturen zeigte sich nämlich ein plötzliches Verfärben des Halbschattenfeldes. Es wurde rötlich, schließlich dunkelrot und verschwand dann ganz, um nach längerem Erwärmen, d. h. Laufenlassen des Apparates, ohne dem Kühlbad Kohlensäure zuzusetzen, wieder normal zu erscheinen. Ebenso trat bei den höchsten erreichten Temperaturen ein Dunklerwerden und Verschwinden des Lichtfleckes ein, der in diesem Falle nach erfolgter Abkühlung um einige Grade wieder normal hell sichtbar wurde. Die Daten der verschiedenen Messungen sind in Fig. 5 dargestellt, wobei für die Doppelbrechung der Gangunterschied in Vielfachen der einfallenden Wellenlänge λ_0 aufgetragen ist.

Zur Auswertung trägt man zweckmäßig die Doppelbrechung bei jeder Temperatur als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles auf. Es müssen sich dann bei stabilen Strömungsverhältnissen Gerade ergeben, aus deren Steigung die Sadronsche Konstante $M' = \Delta n/q$ ermittelt werden kann.

Wie Fig. 6 zeigt, ist diese Erwartung innerhalb der Meßfehler voll erfüllt, doch haben diese Geraden alle einen anderen Schnittpunkt mit der Ordinate.

Es ergeben sich also je nach der Temperatur für die Doppelbrechung bei der Drehzahl 0, die von den Glasplatten herrührt, andere Werte. Daß diese Extrapolation der Glasplattendoppelbrechung sinnvoll ist, erkennt man daran, daß einmal der Schnittpunkt bei Zimmertemperatur genau der

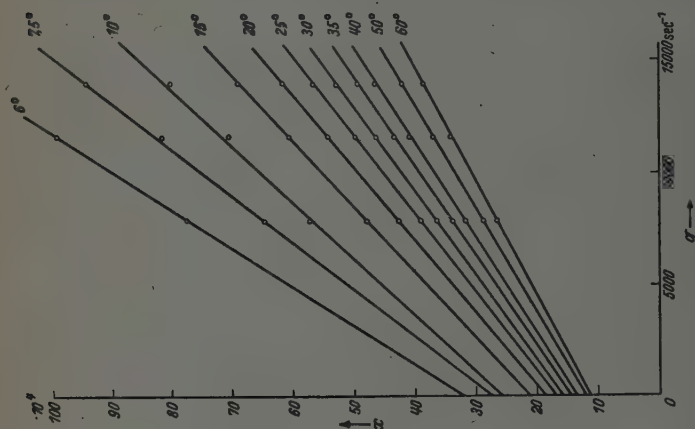


Fig. 6. Doppelbrechung in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle.

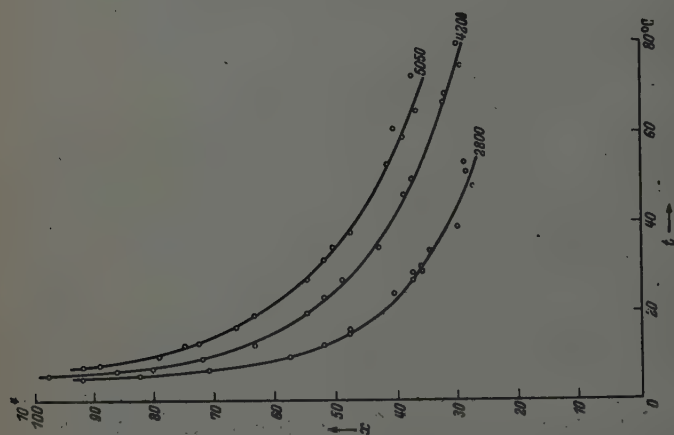


Fig. 5. Doppelbrechung $x = \frac{\Delta l}{l_0}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

experimentell gefundenen Nulldoppelbrechung Δ_{lG} entspricht und daß weiter die Auftragung der Ordinatenabschnitte gegen die Temperatur (Fig. 7) eine glatte Kurve ergibt, die mit sinkender Temperatur entsprechend der Zunahme der Spannungen in den Glasplatten durch das Erhitzen des Lötmittels ansteigt.

Die Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsdoppelbrechung kann durch die der Glasplatten nicht gefälscht werden, ergibt sie sich doch aus der verschiedenen Neigung der Geraden, während die Doppelbrechung der Glasplatten deren Ordinatenabschnitte bestimmt.

Die Sadronsche Konstante M' ist in Fig. 8 als Funktion der Temperatur dargestellt. Für 15°C ergibt sich:

$$x = 47,7 \cdot 10^{-4},$$

$$\Delta n = x \cdot \frac{\lambda_0}{l} = 1,85 \cdot 10^{-8} \pm 3\%,$$

$$M' = \frac{\Delta n}{q} = 0,98 \cdot 10^{-12} \pm 5\% \\ = (0,98 \pm 0,05) \cdot 10^{-12}.$$

Die untere Grenze dieses Wertes liegt um 25% über der oberen Grenze des von Buchheim, Stuart und Menz (l. c.) angegebenen Wertes von $(0,67 \pm 0,04) \cdot 10^{-12}$, doch ergeben sich nach freundlicher brieflicher Mitteilung der Autoren

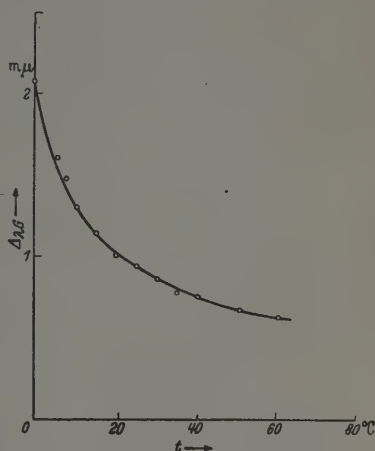


Fig. 7. Glasplattendoppelbrechung.

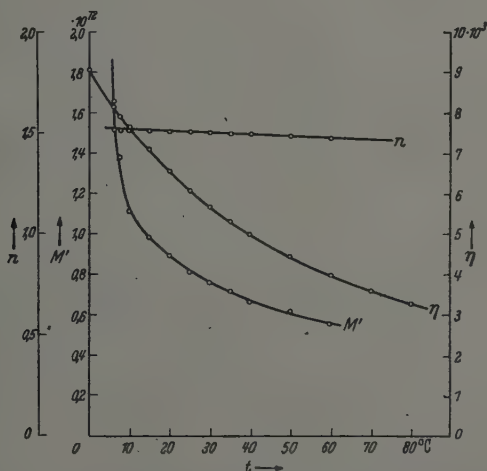


Fig. 8. Sadronsche Konstante M' , Viskositätswerte η und Brechungsexponent n in Abhängigkeit von der Temperatur.

auch nach ihren Erfahrungen bei Chemikalien verschiedener Herkunft für solche Konstanten Unterschiede bis zu 25%.

Die Sadronsche Konstante enthält noch die Viskosität und den Brechungsexponenten der Flüssigkeit und damit auch beider Temperaturabhängigkeit (Fig. 8). Zu ihrer Eliminierung und der Berechnung der Maxwellschen Konstante

$$M = \frac{\Delta n}{q \cdot n \cdot \eta} = \frac{M'}{n \cdot \eta}$$

ist die Kenntnis des Temperaturverlaufes beider Größen erforderlich. Die Viskositätswerte konnten den Landolt-Börnstein-Tabellen Hw. I 1928 entnommen werden. Ihre graphische Darstellung (s. Fig. 8) zeigt unter Einbeziehung eines im unterkühlten Gebiet bei 0° C liegenden Meßwertes, daß der Verlauf der Viskosität dicht oberhalb des Schmelzpunktes keinerlei Anomalie aufweist. Die Werte des Brechungsexponenten mußten, da keine

Tabellen existieren, mit Hilfe der Molrefraktion und der Dichte berechnet werden:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = R.$$

Dabei wurde der Wert für die Molrefraktion R aus einer Arbeit von Stuart¹⁾ entnommen:

$$R = 23,18 \quad \text{für } \lambda_0 = 5460 \text{ Å},$$

und die M/ρ -Werte aus der Tabelle für Molpolarisation in der Arbeit von Meyer²⁾ zugrunde gelegt. Auch die Brechungsexponenten sind in Fig. 8 mit eingezeichnet worden. Sie zeigen einen völlig linearen Temperaturverlauf.

Nunmehr kann die Sadronsche Konstante in die Maxwellsche Konstante umgerechnet werden (Tabelle 2 und Fig. 9). Dabei zeigt sich,

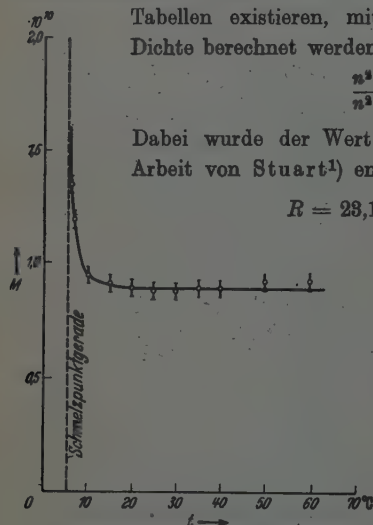


Fig. 9. Maxwell-Konstante in Abhängigkeit von der Temperatur.

daß die Maxwellsche Konstante mit Ausnahme der unmittelbaren Nachbarschaft des Gefrierpunktes im ganzen Temperaturbereich des flüssigen Benzols innerhalb der Fehler denselben Wert behält. Etwa 10° oberhalb

¹⁾ H. A. Stuart und H. Volkmann, ZS. f. Phys. 83, 461, 1933. —
²⁾ L. Meyer, ZS. f. phys. Chem. (B) 8, 27, 1930.

des Schmelzpunktes aber beginnt sie zuzunehmen und verläuft mit Annäherung an diesen Punkt immer steiler.

Tabelle 2.

Temperatur t° C	M' · 10 ¹²	M · 10 ¹⁰	Temperatur t° C	M' · 10 ¹²	M · 10 ¹⁰
6	1,65	1,36	30	0,76	0,89
7,5	1,37	1,21	35	0,71	0,90
10	1,11	0,96	40	0,67	0,90
15	0,98	0,93	50	0,62	0,94
20	0,88	0,90	60	0,55	0,94
25	0,81	0,89			

Für M' ergeben sich Abweichungen von 5%, somit wird der Fehler von $M = \frac{M'}{\eta \cdot n}$ etwa 6%, da die Werte von η und n je bis auf $\pm 0,5\%$ genau angenommen werden können.

6. Diskussion.

Das Ergebnis der Untersuchungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Strömungsdoppelbrechung des Benzols innerhalb der letzten 10° oberhalb des Erstarrungspunktes eine sehr starke Temperaturabhängigkeit aufweist. Wir sehen in dem starken Ansteigen der Doppelbrechung mit der Annäherung an diesen Punkt ein Bild der besonderen Entwicklung der Nahordnung der Moleküle in der Flüssigkeit in diesem Gebiet. Bei der Orientierung im Strömungsgefälle handelt es sich aber, wie schon Peterlin und Stuart betonen, nicht um Kräfte, die das Molekül aus der Vorzugsrichtung der Nahordnung herauszudrehen suchen, also nicht um den Einfluß einer Rotationsbehinderung, die ja auch im Gegenteil zu einer Verminderung des Effektes führen müßte. Das letztere gilt auch für die Wirkung der Anisotropie des inneren Feldes, die Peterlin und Stuart¹⁾ bei der Berechnung des Einflusses der Nahordnung auf die Strömungsdoppelbrechung allein berücksichtigen. Die beobachtete starke Erhöhung der Strömungsdoppelbrechung muß daher gerade auf die dort bewußt vernachlässigte Einstellung der durch die Nahordnung zusammenhängenden Umgebung eines Einzelmoleküls zurückgeführt werden.

Ein solcher Einfluß ist bei der starken Anisotropie der Benzolmoleküle sowohl bezüglich ihrer Form als auch ihrer Polarisierbarkeit besonders naheliegend. Zeigt doch die Nahordnung des Benzols nach den Röntgen-

¹⁾ A. Peterlin u. H. A. Stuart, ZS. f. Phys. 113, 663, 1939.

untersuchungen von Pierce¹⁾ die Tendenz zur Bildung einer ebenen Molekülanordnung, in der ein Molekül jedesmal von sechs anderen (mit einem Mittelpunktsabstand von 6,7 Å) umgeben ist, während die Ebenen parallel übereinanderliegen (in einem Abstand von 3,7 Å). Dabei sind die einzelnen Moleküle so angeordnet, daß ein Molekül einer oberen Ebene symmetrisch zu drei darunterliegenden liegt, so daß also eine Anordnung angestrebt wird, die der Kristallstruktur des Hexamethylbenzols entspricht. Durch die Schubspannungen im Strömungsfeld würde daher im extremen Falle eine Anordnung herbeigeführt werden, in der sämtliche Moleküle in Ebenen angeordnet sind, die tangential zu den Zylindern des Rotationsapparates stehen, so daß diese Ebenen mit verschiedenen Geschwindigkeiten aneinander vorbeigleiten. Selbstverständlich wird dieser Zustand selbst bei der tiefsten Temperatur auch nicht annähernd erreicht. Das geht einmal aus dem linearen Zusammenhang zwischen der Strömungsdoppelbrechung und dem Strömungsgefälle hervor, zum anderen auch aus dem absoluten Betrag der maximal beobachteten Doppelbrechung. Diese erreicht nämlich nur einen Wert von $3 \cdot 10^{-8}$, während man für den Sättigungsfall $3,4 \cdot 10^{-1}$ berechnen würde.

Ein ähnlicher Fall starker Temperaturabhängigkeit einer künstlichen Doppelbrechung ist bisher nur vom *p*-Azoxyanisol dicht oberhalb der Umwandlung in die kristallin-flüssige Phase bekannt. Fig. 10 gibt die Messungen von Zadoc-Kahn²⁾ wieder, aus denen die Verfasserin den Schluß zieht, daß die Wechselwirkung zwischen den Molekülen, die in der kristallin-flüssigen Phase ihre Tendenz zur Parallelrichtung bedingt, auch noch in der normalflüssigen Phase besteht in einem Temperaturgebiet von einigen Graden oberhalb des Umwandlungspunktes. Da die magnetische Orientierung und damit die erzwungene Doppelbrechung um so größer ist, je größere Gruppen paralleler Moleküle vorliegen, muß man aus dem Verlauf der Kurve auf eine außerordentlich starke Zunahme der Reichweite der Parallelordnung mit Annäherung an den Umwandlungspunkt schließen. Auch hier wächst diese am Umwandlungspunkt selbst unendlich steil an; doch liegt der höchste Meßpunkt wieder niedrig gegenüber dem Wert, der in der kristallin-flüssigen Phase beobachtet wird. Er beträgt nur $1,4 \cdot 10^{-5}$ gegenüber etwa $2 \cdot 10^{-1}$ bei der höchsten Temperatur des anisotropen Gebietes und bei derselben Feldstärke.

Angesichts dieser Tatsache wirft Zadoc-Kahn bereits die Frage auf, ob nicht eine analoge Erscheinung bei den gewöhnlichen Flüssigkeiten

¹⁾ W. C. Pierce, Journ. of chem. Phys. 5, 717, 1937. — ²⁾ J. Zadoc-Kahn Eisenmann, Ann. de Phys. 5/6, 455, 1936.

unmittelbar oberhalb ihres Erstarrungspunktes erwartet werden könnte. Grodde¹⁾ hat nun kürzlich die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten gemessen. Ein so ausgeprägter Effekt konnte jedoch in keinem Falle beobachtet werden. Insbesondere zeigt die magnetische Doppelbrechung des Benzols zwischen 10 und 60° C eine geringere Temperaturabhängigkeit als $1/T$, wie sie nach der gewöhnlichen Orientierungstheorie zu erwarten wäre. Eine ebenso schwache Temperaturabhängigkeit zeigt das Naphthalin im Temperaturbereich von 130 bis 180° C; doch wird diese hier dann zwischen 80 und 130° C normal, also größer als in weiterem Abstand vom Schmelzpunkt gefunden. Nur Dipolflüssigkeiten, wie Nitrobenzol, die Halogenbenzole und insbesondere die Alkylacetate zeigen eine sehr viel stärkere Abnahme der magnetischen Doppelbrechung mit der Temperatur, als dem $1/T$ -Gesetz entspräche. Man könnte, wie Grodde weiter ausführt, geneigt sein, daraus auf einen größeren Wert der molaren Cotton-Mouton-Konstanten in der Flüssigkeit gegenüber dem Dampf (oder Gas) zu schließen, wie er auch für Sauerstoff und Stickstoff beobachtet worden ist. Für flüssiges Benzol aber würde nach diesen Überlegungen die Konstante für die Flüssigkeit nur halb so groß herauskommen wie für den Dampf.

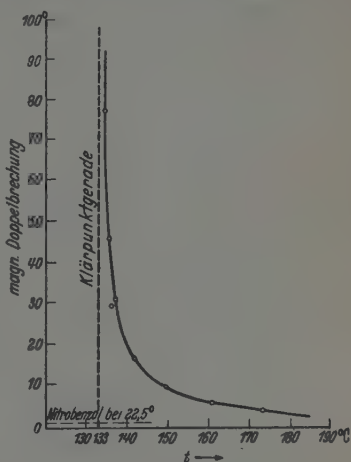


Fig. 10. Magnetische Doppelbrechung von *p*-Azoxyanisole in Abhängigkeit von der Temperatur nach Zadoc-Kahn. (Diese Figur ist der Arbeit von J. Zadoc-Kahn-Eisenmann in den Ann. de Phys. 6, 469, 1936 entnommen.)

Solche Anomalien, wie sie die magnetische Doppelbrechung des *p*-Azoxyanisols und die Strömungsdoppelbrechung des Benzols zeigen, sind aber nur zu erwarten, wenn genügend starke molekulare Anisotropien vorliegen. Daß das beim *p*-Azoxyanisole in besonderem Maße der Fall ist, geht aus seiner Fähigkeit, eine kristallinflüssige Phase zu bilden, unmittelbar hervor. Bei der Scheibchenform der Benzolmoleküle und ihrer Tendenz zur ebenen Anordnung aber sind die geordneten Gebiete durch eine besondere Viskositätsanisotropie ausgezeichnet, die in demselben Maße zunimmt wie die

¹⁾ K. H. Grodde, Phys. ZS. 39, 772, 1938.

Ausbildung der Nahordnung. Die im Strömungsgefälle auftretenden Schubspannungen müssen daher einerseits die Anordnung der Moleküle in parallelen Ebenen begünstigen und so eine weiterreichende Nahordnung herbeiführen, als sie in der unbeeinflussten Flüssigkeit vorliegt, während andererseits diese nachgeordneten Gebiete wegen ihrer erhöhten Viskositätsanisotropie wieder größere Orientierungsmomente erfahren. Mit wachsender Ausbildung der Nahordnung könnte so im Strömungsgefälle am Schmelzpunkt ein instabiler Zustand erreicht werden, wie ihn der steile Anstieg der Maxwell-Konstante andeutet.

Von 150° C aufwärts sind die Messungen mit einem konstanten Wert der Maxwell'schen Konstante verträglich (Mittelwert $0,91 \pm 0,02 \cdot 10^{-12}$). Die nach Peterlin und Stuart berechnete molare Maxwell-Konstante

$$MM = \frac{\Delta n}{9 \cdot q \cdot \eta} \cdot \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{M}{e}$$

zeigt in der Nähe des Erstarrungspunktes praktisch denselben Verlauf, da in diesem kleinen Temperaturgebiet die Dichteordnung nicht ins Gewicht fällt. Gegen höhere Temperaturen aber würde die molare Maxwell-Konstante bei Konstanz der gewöhnlichen Maxwell-Konstante leicht ansteigen, da nun die in die molare Konstante im Nenner eingehende Dichte merklich abnimmt. Doch liegt dieser Anstieg noch völlig innerhalb der Meßfehler.

Zusammenfassung.

Zur Erzeugung von Strömungsdoppelbrechungen wird im allgemeinen die Couettesche Anordnung zweier koaxial rotierenden Zylinder verwendet. Die bisher benutzten Apparaturen hatten stets einen feststehenden Außen- und einen rotierenden Innenzylinder. Die bei dieser Anordnung mögliche Strömung ist nur für kleine Drehzahlen laminar.

Zu den Versuchen wird eine Apparatur mit feststehendem Innenzylinder und rotierendem Außenzylinder verwendet. Die Strömung bleibt bei dieser Anordnung bis zu beliebig hohen Drehzahlen laminar und gestattet erstens ein leichteres optisches Arbeiten, weil man den Spalt zwischen Innen- und Außenzylinder genügend weit wählen kann, und zweitens die Messung kleinerer Effekte, da dem Strömungsgefälle theoretisch keine Grenze gesetzt ist.

Ein Thermoelement wird direkt an der Oberfläche des Innenzylinders eingebaut und ermöglicht Temperaturmessungen während des Versuches, ohne das Strömungsbild zu stören.

Die optische Methode ist die des vereinfachten Halbschattenkompensators nach Szivessy und Herzog, bei der die Halbschattenplatte gleichzeitig Kompensatorplatte ist.

Gemessen wurde die Strömungsdoppelbrechung von Benzol bei verschiedenen Drehzahlen in Abhängigkeit von der Temperatur. Es wurde der ganze Bereich vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt erfaßt.

Es wird ein starkes Anwachsen der Maxwell-Konstante des Benzols innerhalb der letzten 10° oberhalb des Erstarrungspunktes gefunden.

Dieses Verhalten wird auf die Einstellung der durch die Nahordnung zusammenhängenden Umgebung eines Einzelmoleküls zurückgeführt. Unter Bezugnahme auf die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an flüssigem Benzol wird eine qualitative Deutung des Effektes gegeben. Die Ergebnisse werden verglichen mit dem Temperaturverlauf der künstlichen magnetischen Doppelbrechung normaler und kristalliner Flüssigkeiten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Martin-Luther-Universität Halle in den Jahren 1938 bis 1940 ausgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kast, möchte ich für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit aufrichtig danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für Anschaffung des Frequenzumformers und des Motors zum Antrieb des Rotationsapparates sowie der optischen Meßeinrichtung zu danken.

Der Mechanikermeister A. Wirth hat mit seiner fachkundigen Beratung und seiner sorgfältigen Arbeit beim Bau des Rotationsapparates wesentlichen Anteil an dem erreichten Fortschritt. Ihm sei hierfür ebenfalls herzlich gedankt.

Meinem lieben Mann, Herrn Dr. E. H. Winkler, danke ich sehr für wertvolle Ratschläge bei der Entwicklung der Apparatur.

Halle (Saale), Inst. f. experim. Physik der Martin-Luther-Universität, im Juli 1941.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Über Dissoziation isotoper Moleküle.

Von L. Gerö und R. Schmid in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1941.)

Setzt man für isotope Moleküle streng identische Potentialkurven voraus, so ergibt sich zwangsläufig, daß auch die Dissoziations- und Prädissoziationsgrenzkurven identisch sein müssen. Für diejenigen Kurven dagegen, die im Energie — $J(J+1)$ - bzw. Energie — $\rho^2 J(J+1)$ -Koordinatensystem solche Terme miteinander verbinden, die im absoluten Maße dieselben Termverbreiterungen aufweisen, ist dies nicht mehr der Fall; die „Kurven gleicher Linienverbreiterung“ oder „gleicher Intensitätsschwächung“ des schwereren Isotops verlaufen etwas höher als die des leichteren. Die Schnittpunkte solcher Kurven mit der Energieachse fallen aber alle zusammen, und zwar in der Energiehöhe der für beide Isotope identisch hoch angenommenen Atomtermkombination der Dissoziationsprodukte. — Hat demnach das Experiment, wie z. B. im Falle von $\text{AlD} - \text{AlH}$ und $\text{CD} - \text{CH}$ bewiesen, daß die Kurven des Deuterids die Energieachse etwas höher schneiden als die des Hydrids, dann müssen eben etwas abweichende Potentialkurven für isotope Moleküle angenommen werden in dem Sinne, daß den Deuteriden eine etwas erhöhte Stabilität zukommt. Dieser Schluß steht mit anderen bandenspektroskopischen Ergebnissen, wie z. B. mit dem etwas verkleinerten Kernabstand der Deuteride gegenüber den Hydriden, im Einklang.

Bei der spektroskopischen Untersuchung von Dissoziationserscheinungen isotoper Moleküle wird ganz allgemein die Erfahrung gemacht, daß derselbe Dissoziationseffekt beim Spektrum des schwereren Isotops um einen kleinen, aber immerhin gut feststellbaren Energiebetrag höher beobachtbar wird.

Bezüglich des Spektrums von AlH bzw. AlD wies Olsson¹⁾ auf folgenden Umstand hin: Wenn man in einem Energie — $J(J+1)$ - bzw. Energie — $\rho^2 J(J+1)$ -Koordinatensystem ($\rho^2 = \frac{\mu_{\text{AlH}}}{\mu_{\text{AlD}}}$, μ = reduzierte Masse) diejenigen Rotationsterme der verschiedenen Schwingungszustände des Prädissoziation erleidenden $^1\Pi$ -Zustandes, die zu den schon merkbar verbreiterten Bandenlinien gehören, durch Kurven verbindet, so schneiden diese die Energieachse nicht in derselben Energiehöhe; die Kurve für das schwerere Isotop verläuft vielmehr durchwegs um etwa 190 cm^{-1} -Einheiten höher.

¹⁾ E. Olsson, ZS. f. Phys. 108, 322, 1938.

Obwohl Olsson für diese Kurven¹⁾ die Bezeichnung „Grenzkurven der Dissoziation“ verwendet, stellen sie keineswegs solche dar; sie sollten eher als „Verbindungskurven der spektroskopisch schon wahrnehmbar verbreiterten Terme“ bezeichnet werden. Denn einem bestimmten Elektronenzustand eines zweiatomigen Moleküls kann nur eine einzige Grenzkurve der Dissoziation zugeordnet werden, die Kurve nämlich, die die Energiewerte der Maxima der effektiven Potentialkurven des betreffenden Zustandes verbindet²⁾. Im Energiegebiet, das über der Energiehöhe der den Dissoziationszustand bildenden Atomtermkombination und unter der Grenzkurve liegt, kann man dagegen „Kurven von wahrnehmbaren Termverbreiterungen“, oder „Kurven gleicher Termschärfe“ oder „Kurven gleicher Linienschwäche“ usw. einzeichnen, die je nach den Beobachtungsbedingungen, wie Druck oder Temperatur in der Lichtquelle, Spaltbreite des Spektralapparates usw. verschieden verlaufen.

Im erwähnten Zwischengebiet der Dissoziation eines bestimmten Elektronenzustandes — also oberhalb der Lage seiner Dissoziationsprodukte und unterhalb der Dissoziationsgrenzkurve — wird die Halbwertsbreite ΔW_0 des Rotationstermes W_0 näherungsweise durch die Formel von Kronig³⁾ angegeben:

$$\Delta W_0 \sim \frac{h\nu}{4\pi} e^{-\frac{4\pi}{h} \int \sqrt{2\mu(V-W_0)} d\varrho},$$

wo ν die Kernschwingungsfrequenz im W_0 -Zustand und V das effektive Potential, das zum J -Wert von W_0 gehört, bedeutet; die Integration ist zwischen den Punkten zu erstrecken, in welchen die Horizontale, die in der Energiehöhe von W_0 gezeichnet ist, die effektive Potentialkurve V schneidet. Unterhalb der Lage der Atomtermkombination wird das Integral unendlich, an der Grenzkurve verschwindet es. Unterhalb der Atomtermkombination haben wir also noch keine Termverbreiterung, oberhalb der Grenzkurve erreicht die Termverbreiterung den Wellenzahlwert von ν , d. h. die Struktur des Zustandes wird gänzlich verwaschen. Im Zwischengebiet können Stellen bestimmter Termverbreiterungen gemäß der Bedingung

$$\frac{h\nu}{4\pi} e^{-\frac{4\pi}{h} \int \sqrt{2\mu(V-W_0)} d\varrho} = \text{const}$$

durch Kurven verbunden werden, die alle die Energieachse in der Höhe der Atomtermkombination, d. h. in ihrem Schnittpunkt mit der Grenzkurve schneiden.

¹⁾ Siehe ausführlicher in: *The Band Spectra of Sulphur, Selenium and Tellurium*; Akademisk Avhandling, Stockholm 1938. — ²⁾ Siehe R. Schmid u. L. Gerö, *ZS. f. Phys.* **104**, 724, 1937. — ³⁾ R. de L. Kronig, ebenda **62**, 300, 1930.

Falls für isotope Moleküle streng identische Potentialkurven angesetzt werden, so unterscheiden sich die effektiven Potentialkurven nur um den konstanten Faktor ρ^2 im Ausdruck des Rotationspotentials $\frac{h}{8\pi^2 \mu r^2} J(J+1)$; wird ferner als Abszissenmaßstab $\rho^2 J(J+1)$ verwendet, so unterscheiden sich die Grenzkurven nicht mehr voneinander. Die Lage der Grenzkurve ist in diesem Koordinatensystem nicht „massenabhängig“; die Termhalbwertsbreite in einem Punkt der gemeinsamen Grenzkurve ist natürlich für das schwerere Isotop im absoluten Maße kleiner, da dessen ν -Wert kleiner ist, jedoch ist sie von eben derselben Größe wie ν selbst, also die „Verwaschenheit“ ist ebenso vollkommen wie die des leichteren. Im erwähnten Zwischengebiet, wo also die Termverbreiterung von der Horizontalen der Atomtermkombination gegen höhere Energiewerte gemäß der obigen Formel von Null auf $\frac{h\nu}{4\pi}$ anwächst, wird eine bestimmte Verbreiterung — die natürlich nur einen kleinen Bruchteil von $\frac{h\nu}{4\pi}$ ausmachen kann, wenn noch ein linienhaftes Spektrum beobachtbar sein soll — für das schwerere Isotop erst bei etwas höherer Energie erreicht. Die „Kurven gleicher Termverbreiterungen“ sind also in der Tat massenabhängig. Sie schneiden aber alle die Energieachse in der Höhe der Atomtermkombination, falls, wie schon hervorgehoben wurde, für isotope Moleküle streng dieselbe Potentialkurve (ohne Rotation) angenommen wird. Wenn das Experiment dennoch die Existenz eines Unterschiedes in bezug auf diesen Schnittpunkt bewiesen hat, so kann nur die einzige Deutung bleiben, daß die Dissoziationsenergie für isotope Moleküle nicht streng identisch ist, sondern das schwerere eine auch im klassischen Sinne des Wortes etwas höhere Stabilität hat.

In Wirklichkeit wird der Fall, daß ein Molekülterm im Spektrum bis zu so hohen Energiewerten verfolgbar bleibt, daß das eigene Dissoziationsgebiet schon erreicht wird, d. h. die Energiehöhe derjenigen Atomtermkombination, aus der der betreffende Elektronenzustand sich aufbaut, überschritten ist, weit seltener vorkommen als der Fall, in dem die Rotations-termfolgen des Molekülzustandes I (vgl. Fig. 1) das Dissoziationsgebiet eines Zustandes II durchsetzen und dadurch Prädissoziation erleiden. In diesem Falle erfahren zwar die Rotationsterme des I. Zustandes im Dissoziations-Zwischengebiet des II-Terms Verbreiterungen, die aber durchaus nicht von der Größenordnung von $\frac{h\nu}{4\pi}$ sind, sondern auch noch von den Matrixelementen der Wechselwirkung zwischen den Zuständen I und II bedingt werden. An den Rotationstermfolgen des Zustandes I kann man

daher verschiedene Effekte beobachten: a) Unterhalb der Atomtermkombination II sind die Terme unbeeinflusst. b) Im Zwischengebiet II, d. h. oberhalb der Atomtermkombination II, aber unterhalb der eigenen Grenzkurve des Zustandes II, setzt eine Verbreiterung ein, die für isotope Moleküle zwar massenabhängig ist, jedoch den Maximalwert $\Delta W_0 A_{I, II}$ bei der massenunabhängigen Grenzkurve des Zustandes II erreicht, wo der Absolutbetrag von $\Delta W_0 A_{I, II}$ für das schwerere Isotop (i) kleiner sein mag; $A_{I, II}$ ist ein Wechselwirkungsfaktor zwischen den Zuständen I und II.

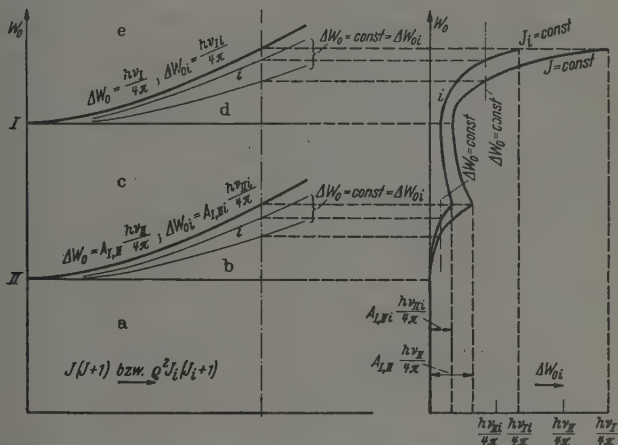


Fig. 1. Halbwertsbreiten der isotonen Molekülzustände I bzw. I_i im Dissoziationsgebiet der Zustände II bzw. II_i und in dem eigenen Dissoziationsgebiet.

c) Wie eine Berechnung von Kronig¹⁾ zeigt, klingt der Einfluß des Zustandes II oberhalb der Grenzkurve ab und die Rotationsterme von I nähern sich wieder langsam dem normalen Verhalten. d) In der Höhe der Atomtermkombination I wächst die Verbreiterung von neuem massenabhängig an, um bei der eigenen Grenzkurve I — die natürlich wieder massenunabhängig ist — die Struktur vollkommen zu verwaschen. e) Oberhalb der eigenen Grenzkurve liegt das zu dem Term I gehörende Kontinuum. — Der Verlauf der Termverbreiterungen, die der Zustand I bei einem bestimmten Abszissenwert erleidet, ist schematisch an der rechten Seite der Fig. 1 dargestellt.

Inwieweit die Termverbreiterung des Zustandes I im Prädissoziationsgebiet II sich ändert, wenn man von einem J -Wert gegen höhere fortschreitet,

¹⁾ R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. 50, 347, 1928.

wird u. a. durch die Abhängigkeit oder Unabhängigkeit des Wechselwirkungsfaktors $A_{I, II}$ von der Rotationsquantenzahl bedingt, was wiederum auf das Verhalten des Störungsmatrixelements zwischen den Zuständen I und II, also auch auf ihren Symmetriecharakter zurückzuführen ist.

Was endlich die Druckabhängigkeit der Prädissoziationserscheinungen an Spektren isotoper Moleküle betrifft, kann man folgendes bemerken: vorausgesetzt, daß Emissionsbeobachtung vorliegt, werden bei den tiefsten Drucken von den Zuständen I nur diejenigen zu Bandenlinien mit voller Intensität Anlaß geben, die tiefer als die Atomtermkombination II, also im Gebiet a) liegen. In dem Dissoziationsgebiet II (b) sinkt die Intensität und wird bei der Grenzkurve II meistens unbeobachtbar klein. Bei allmählicher Erhöhung des Druckes werden auch die Zustände oberhalb der Grenzkurve II, im Gebiet c) nach und nach aufgefüllt; bei genügend hohen Drucken können alle Zustände aufgefüllt werden, die unter der eigenen Dissoziationsgrenze liegen. Allerdings werden die letzten, dicht an der Grenzkurve liegenden Terme nur bei den höchsten Druckwerten zur Beobachtung gelangen. Diese „Druckverstärkung“ von Bandenlinien wird auch massenabhängig sein, ein Umstand, der bei der Konstruktion der verschiedenen Dissoziationskurven vollauf berücksichtigt werden muß.

Für einen bestimmten Elektronenzustand isotoper Moleküle mit streng identischen Potentialkurven sind also die Prädissoziationsgrenzkurven ebenso identisch wie die eigenen Dissoziationsgrenzkurven; bei der experimentellen Ermittlung darf man natürlich nicht, wie es eben Olsson getan hat, einfach die Stellen miteinander verbinden, wo die Prädissoziation zuerst beobachtbar wird, denn dann werden eben massenabhängige „Kurven gleicher Schärfe“ erhalten, sondern man muß das Gebiet der Rotationsterme, wo die Prädissoziation vorkommt, in der Weise begrenzen, daß alle Effekte oberhalb einer Horizontalen und unterhalb einer Grenzkurve zu liegen kommen, die die Energieachse in der Höhe dieser Horizontalen, d. h. in der Energiehöhe der betreffenden Atomtermkombination schneidet, wie dies im Falle des CD- und CH-Spektrums¹⁾ durchgeführt worden ist. Die Tatsache, daß für CD und CH die Atomtermkombinationen durchgehend etwa um 350 cm^{-1} verschieden hoch ausgefallen sind, beweist eben die um diesen Betrag höhere Dissoziationsenergie des CD-Grundzustandes.

Bei den obigen Ausführungen wurde vorausgesetzt, daß die Potentialkurve im rotationslosen Zustand kein Maximum besitzt. Wäre ein Maximum

¹⁾ L. Gerö u. R. Schmid, ZS. f. Phys. 118, 210, 1941.

schon ohne Rotation vorhanden, so würde der Schnittpunkt der Grenzkurve mit der Energieachse in der Höhe dieses Maximums, also höher als die Atomtermkombination liegen, außerdem wäre die Tangente der Grenzkurve in dem Schnittpunkt nicht horizontal¹⁾. Auch die Kurven bestimmter Termverbreiterungen hätten verschiedene Schnittpunkte mit der Energieachse. Die eintretenden Änderungen können einfach überblickt werden, wenn man die $J(J+1)$ -Achse in Richtung auf fiktive negative Werte verlängert (s. Fig. 2). Die Grenzkurve bleibt auch in diesem Falle

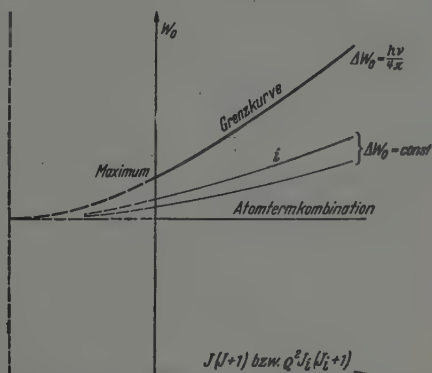


Fig. 2. Grenzkurvenverlauf und Verlauf der „Kurven gleicher Termverbreiterungen“ für isotope Moleküle, die im betreffenden Zustand rotationslose Potentialkurven mit einem Maximum im Endlichen besitzen.

massenunabhängig, und wenn ihre Lage experimentell festgestellt ist, kann man die Frage, ob verschiedene Potentialkurven für isotope Moleküle angenommen werden müssen, eindeutig beantworten. Bei Kenntnis von Kurven „wahrnehmbarer Termverbreiterungen“ ist dies jedoch nicht mehr der Fall. — Was den schon erwähnten Prädissoziation erleidenden ${}^1\Pi$ -Term des AlD- bzw. AlH-Spektrums anlangt, so sind wir der Ansicht, daß es sich auch hier um keine rotationslose Potentialkurve mit Maximum handelt²⁾. Es sind daher die Olssonschen Angaben in dem Sinne zu deuten, daß die Dissoziationsenergie des AlD-Grundzustandes um etwa 190 cm^{-1} höher liegt als die des AlH-Grundzustandes.

Was die Beobachtungen am CD- und CH-Spektrum betrifft, so würde hier die Annahme von rotationslosen Potentialkurven mit Maxima für irgendeine der gefundenen Prädissoziationerscheinungen zwangsläufig

¹⁾ Siehe R. Schmid u. L. Gerö, ZS. f. Phys. 104, 724, 1937. — ²⁾ Näheres siehe L. Gerö u. R. Schmid, ebenda 111, 388, 1939; 115, 47, 1940.

dahin führen, daß alle CD- und CH-Terme — nicht nur der wenig stabile $B^2\Sigma^+$ -Zustand — rotationslose Potentialkurven mit Maximum im Endlichen besitzen müßten, da die Stellen *aller* entsprechenden Effekte an CD und CH durch eine Verschiebung von etwa 350 cm^{-1} miteinander in Deckung gebracht werden können. Dies ist aber überaus unwahrscheinlich.

Im Spektrum des Calciumhydrids und Deuterids¹⁾ wurde Prädissoziation am $C^2\Sigma$ -Zustand beobachtet. Obwohl nur je ein Schwingungsniveau zur Verfügung steht, kann man auf Grund der vorliegenden Angaben auf einen Unterschied der Dissoziationsenergien von etwa 100 cm^{-1} schließen. Eine Deutung mit Hilfe von rotationslosen Potentialkurven mit Maxima erscheint auch hier unwahrscheinlich.

Das Ergebnis der Prädissoziationsuntersuchungen über Deuterid- und Hydridspektren, daß nämlich dem Deuterid eine etwas höhere Dissoziationsenergie zukommt, steht im Einklang mit den eigentlichen bandenspektroskopischen Ergebnissen der Deuterid- und Hydridmoleküle, wonach im Deuterid der Kernabstand stets etwas kleiner als im Hydrid ausfällt; kleinerer Kernabstand und höhere Dissoziationsenergie sind Merkmale der etwas stabileren Bindung in den Deuteriden. In dieser Beziehung scheint es interessant, auf eine Arbeit von Sandeman²⁾ hinzuweisen, in der auf Grund einer eingehenden Auseinandersetzung über die Bandenkonstanten von D_2 , DH und H_2 der Schluß gezogen wird, daß man drei verschiedene Potentialkurven für diese Moleküle annehmen muß, nachdem es unmöglich erscheint, die höheren Termdifferenzen auf der Basis einer gemeinsamen Potentialkurve zu interpretieren. Dies bedeutet, daß das Kraftfeld des Deuterons von dem des Protons abweicht.

Vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften in Budapest durchgeführt, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

¹⁾ Näheres siehe B. Grundström, Spektroskopische Untersuchungen über die Erdkalihydride, Dissertation Stockholm, 1936. — ²⁾ I. Sandeman, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 59, 130, 1939.

Beiträge zur Theorie der sogenannten Ellipsoidmethode für Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten.

Von Yngve Björnsthål, Uppsala.

(Eingegangen am 23. Juli 1941.)

Es wird die sogenannte Ellipsoidmethode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten in Flüssigkeiten besprochen. Die eigentümlichen Konsequenzen der Theorie wurden durch Aufstellen einer modifizierten Theorie behoben.

In einigen Abhandlungen in der ZS. f. Phys. sowie der Physikal. ZS. behandelt R. Fürth [1], [2] ein Meßverfahren, das er als „eine neue Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten“ bezeichnet. Er betrachtet ein Ellipsoid aus einem Material von dem elektrischen Leitvermögen σ und der Dielektrizitätskonstanten ϵ . Dieses ist umgeben von einer Flüssigkeit, deren Leitvermögen σ_0 und deren Dielektrizitätskonstante ϵ_0 ist. Beide befinden sich in einem elektrischen Felde E , dessen Einfluß ein Drehmoment im Ellipsoid erzeugt, und man mißt dieses Moment¹⁾. Für die Entwicklung der Theorie der Erscheinung geht Fürth von Maxwells Theorie aus und kommt zu dem Ergebnis, daß das Drehmoment D wie folgt ausgedrückt werden kann:

$$\left. \begin{aligned} D &= \frac{8 \epsilon_0 E^2 \sin 2 \vartheta}{a \left(X_0 + \frac{4}{\mu - 1} \right) \left(Y_0 + \frac{4}{\mu - 1} \right)} \left\{ \frac{1}{15} \frac{(a^4 - b^4)}{(\mu - 1)} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{35} (a^2 - b^2)^2 + \frac{1}{15} b^2 (a^2 - b^2) + \frac{b^2}{4 a^3} (a^2 - b^2) \lambda \right\}. \\ X_0 &= 2 \int_0^\infty \frac{ds}{(a^2 + s) D}, \quad Y_0 = 2 \int_0^\infty \frac{ds}{(b^2 + s) D}, \\ D &= \sqrt{\left(1 + \frac{s}{a^2}\right) \cdot \left(1 + \frac{s}{b^2}\right)}, \quad \lambda = \int_{-a}^{+a} \frac{x^2 (a^2 - x^2)}{x^3 \left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right) - a^2} dx, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

wobei ϑ den Winkel bezeichnet, welchen die Achse des Rotationsellipsoids mit dem Felde bildet, a und b die Achsenlängen, und $\mu = \sigma/\sigma_0$ ist.

Das Drehmoment sollte also abhängig sein von der Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeit sowie den Leitfähigkeiten von Ellipsoid und Flüssigkeit, dagegen unabhängig von der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Ellipsoidmaterials. Dies müßte daher rühren, daß die auf das Ellipsoid wirkenden Maxwellischen Spannungen aus zwei Teilen bestehen, einem

¹⁾ Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten einer *nichtleitenden* Substanz durch Messung des Drehmoments eines aus dieser bestehenden Ellipsoids gehört zu den klassischen Methoden (vgl. z. B. F. Beaulard [3]).

äußeren und einem inneren, und daß bei Integration über die inneren Spannungen diese aus Symmetriegründen wegfallen. Das ist ein äußerst merkwürdiges Resultat, welches zu eigentümlichen Konsequenzen führt. Wären z. B. die Leitfähigkeiten von Ellipsoid und Flüssigkeit einander gleich und von geringer Größe, also $\sigma = \sigma_0 \rightarrow 0$, so würde der Formel zufolge das Drehmoment $D = 0$, auch dann, wenn die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeit und Ellipsoid voneinander verschieden wären. — Auch auf einen anderen eigentümlichen Umstand sei hingewiesen. Zwecks Vermeidung von Adsorptionseffekten wird zur Messung des Moments ein Wechselfeld von einer gewissen Frequenz verwendet. Nach Fürth gilt die Formel „bei beliebiger Frequenz“, da die Frequenz in der Formel nicht auftritt.

Ich vermute, daß diese Umstände auch andere veranlaßt haben, die ganze Methode mit einer gewissen Skepsis zu betrachten.

Nun ist eine beträchtliche Anzahl Untersuchungen, zum Teil mit sehr eigentümlichen Ergebnissen, nach Fürths Methode durchgeführt worden, vgl. z. B. Pechhold [4], Shutt [5], Lin [6], und die Klarstellung des wahren Sachverhalts dürfte deshalb von Wichtigkeit sein. Im folgenden möchte ich darlegen, daß man auf Grund einer anderen Überlegung Formeln ableiten kann, die nicht mit den oben angeführten Mängeln behaftet sind.

Da bei den Messungen ausschließlich Wechselfelder verwendet werden, sei von vornherein die Frequenz ω eingeführt. Zur Ableitung wollen wir den Begriff der komplexen Dielektrizitätskonstante benutzen¹⁾. Um diesen zu definieren, betrachten wir einen mit einer leitenden (σ_1) und dielektrischen (ϵ_1) Flüssigkeit gefüllten Kondensator. Der Leitwertsoperator des Kondensators wird $\frac{S}{4\pi d} (4\pi\sigma_1 + \epsilon_1\omega j)$, wo S die Oberfläche und d den Abstand der Kondensatorplatten bedeuten, ω die Winkelfrequenz der angelegten Spannung und $j = \sqrt{-1}$ ist.

Hat das Medium die komplexe Dielektrizitätskonstante $\bar{\epsilon}_1$, so wird der Leitwertsoperator auch $\frac{S}{4\pi d} \bar{\epsilon}_1\omega j$, m. a. W.

$$\bar{\epsilon}_1 = \epsilon_1 + \frac{4\pi\sigma_1}{\omega j}.$$

Nach dieser Vorbemerkung gehen wir zur Betrachtung des eigentlichen Problems über.

Ein Rotationsellipsoid aus einem Material mit der komplexen Dielektrizitätskonstanten $\bar{\epsilon}$, der reellen ϵ und dem spezifischen elektrischen Leit-

¹⁾ Siehe auch P. Drude [7].

vermögen σ befinde sich in einer Flüssigkeit von der komplexen Dielektrizitätskonstanten $\bar{\epsilon}_0$, der reellen ϵ_0 und dem spezifischen Leitvermögen σ_0 . Für die Winkelfrequenz ω ist

$$\bar{\epsilon} = \epsilon + \frac{4\pi\sigma}{\omega j}, \quad \bar{\epsilon}_0 = \epsilon_0 + \frac{4\pi\sigma_0}{\omega j}. \quad (2)$$

Das Ellipsoid befindet sich in einem homogenen elektrischen Wechselfelde $E = E_0 e^{j\omega t}$. Mit diesem bildet die Hauptachsenrichtung ξ des Rotationsellipsoids einen Winkel ϑ , und das Ellipsoid wird als um die Achsenrichtung ζ drehbar gedacht. Bezeichnet man die dritte Achsenrichtung des Ellipsoids mit η und betrachtet das Feld als quasistationär¹⁾, so ergibt sich, durch Verallgemeinerung eines von Gans [8] gemachten Ansatzes²⁾, für die elektrischen Momente längs der Richtungen ξ und η

$$f_\xi = \frac{\bar{\epsilon}_0(\epsilon' - 1)}{4\pi + (\epsilon' - 1)P} v E_\xi, \quad f_\eta = \frac{\bar{\epsilon}_0(\epsilon' - 1)}{4\pi + (\epsilon' - 1)P'} v E_\eta, \quad \epsilon' = \frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon_0}, \quad (3)$$

wo v das Volumen des Ellipsoids, E_ξ und E_η die Feldkomponenten längs der Richtungen ξ und η sowie

$$\left. \begin{aligned} P &= 4\pi \frac{(1-e^2)}{e^3} \left\{ \frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} - 1 \right\}, \quad \text{für gestreckte Ellipsoide} \\ P &= \frac{4\pi}{e^2} \left\{ 1 - \frac{\sqrt{1-e^2}}{e} \arcsin e \right\}, \quad \text{für abgeplattete Ellipsoide} \end{aligned} \right\} P + 2P' = 4\pi. \quad (4)$$

Da $E_\xi = E \cos \vartheta = E_0 e^{j\omega t}$; $E_\eta = -E \sin \vartheta = -E_0 e^{j\omega t} \sin \vartheta$, lassen sich die Ausdrücke für die elektrischen Momente schreiben als

$$\left. \begin{aligned} f_\xi &= v E_0 \cos \vartheta e^{j\omega t} (a_1 + b_1 j) = v E_0 \cos \vartheta e^{j(\omega t + \delta)} \frac{a_1}{\cos \delta}, \quad \text{tg } \delta = \frac{b_1}{a_1}, \\ f_\eta &= -v E_0 e^{j\omega t} \sin \vartheta (c_1 + d_1 j) = -v E_0 \sin \vartheta e^{j(\omega t + \epsilon)} \frac{c_1}{\cos \epsilon}, \quad \text{tg } \epsilon = \frac{d_1}{c_1}, \\ a_1 + b_1 j &= \frac{\bar{\epsilon}_0(\epsilon' - 1)}{4\pi + (\epsilon' - 1)P}, \quad c_1 + d_1 j = \frac{\bar{\epsilon}_0(\epsilon' - 1)}{4\pi + (\epsilon' - 1)P'}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Zwischen Moment f_ξ und Feld E besteht eine Phasendifferenz δ (Phasendifferenz zwischen f_η und E : ϵ)³⁾.

Das auf das Ellipsoid einwirkende Drehmoment wird nicht durch das vektorielle Produkt $[f, E]$ dargestellt. Die Ursache davon liegt in den exponentiellen Ansätzen $E = E_0 e^{j\omega t}$ usw.

Wir können uns vorstellen, das Drehmoment sei von der Dimension einer virtuellen Arbeit oder einer virtuellen Leistung. Analog zu den Ver-

¹⁾ Dies ist erlaubt, solange die der angewandten Frequenz entsprechende Wellenlänge groß ist im Verhältnis zur Längendimension des Ellipsoids. Weiter muß sein $\omega \gg 0$. — ²⁾ Der Verfasser dankt Herrn Dr. E. Schmidt für Berechnungen über die Zulässigkeit dieser Verallgemeinerung. — ³⁾ Die Phasendifferenz ϵ soll nicht mit der Dielektrizitätskonstante verwechselt werden.

hältnissen bei der Berechnung von Wechselstromleistungen¹⁾ ergibt sich für das momentane Drehmoment der Ausdruck

$$\text{oder} \quad G = [|f|^r, |E|^r]; \quad (6)$$

$$G = |E_\eta|^r |f_\xi|^r - |E_\xi|^r |f_\eta|^r = - \frac{E_0^3 v \sin 2\vartheta}{2} \cos \omega t \cos (\omega t + \delta) \frac{a_1}{\cos \delta} + \left. \begin{aligned} &+ \frac{E_0^3 v \sin 2\delta}{2} \cos \omega t \cos (\omega t + \varepsilon) \frac{c_1}{\cos \varepsilon}, \\ G = \frac{E_0^3 v \sin 2\vartheta}{4} \left\{ -a_1 + c_1 - \frac{a_1}{\cos \delta} \cos (2\omega t + \delta) + \frac{c_1}{\cos \varepsilon} \cos (2\omega t + \varepsilon) \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Das fluktuierende momentane Moment läßt sich zerlegen in ein Durchschnittsmoment und ein mit der Zeit variierendes Moment.

Für das Durchschnittsmoment erhalten wir

$$\bar{G} = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} G dt = \frac{E_0^3 v \sin 2\vartheta}{4} (c_1 - a_1). \quad (8)$$

Wegen der Trägheit des Ellipsoids und eventueller Dämpfung kommt lediglich das konstante Durchschnittsmoment zur Beobachtung.

Durch Einsetzen der Ausdrücke für a_1 und c_1 in (8) erhält man unter Einführung der Bezeichnungen $A = \frac{P}{4\pi}$ und $B = \frac{P'}{4\pi}$ für das durchschnittliche Drehmoment

$$\bar{G} = \frac{E_0^3 v}{4} \sin 2\vartheta (A - B) \frac{\left\{ \varepsilon_0 [(a' + A)(a' + B) - b'^2] - \frac{b' \kappa_0}{\omega} (2a' + B + A) \right\}}{[(a' + A)(a' + B) - b'^2]^2 + b'^2 [2a' + B + A]^2}, \quad (9)$$

$$a' = \frac{\kappa_0 (\kappa - \kappa_0) + \varepsilon_0 \omega^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)}{(\kappa - \kappa_0)^2 + \omega^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2}, \quad b' = \frac{\omega [\varepsilon_0 (\kappa - \kappa_0) - \kappa_0 (\varepsilon - \varepsilon_0)]}{(\kappa - \kappa_0)^2 + \omega^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2},$$

wo $\kappa = 4\pi\sigma$; $\kappa_0 = 4\pi\sigma_0$. Ist E_{eff} der effektive Wert der Feldstärke, so wird $E_{eff} = \frac{E_0}{\sqrt{2}}$. Die Betrachtung der obenstehenden Formeln zeigt,

daß sowohl die Dielektrizitätskonstante ε des Ellipsoidmaterials wie die Feldfrequenz ω auftritt, im Gegensatz zu Fürths Formel.

Wegen der Unübersichtlichkeit des allgemeinen Falles wollen wir statt dessen einige einfache Fälle behandeln.

¹⁾ Für die momentane Wechselstromleistung bei einer Klemmenspannung $U = \hat{u} e^{j\omega t}$ und einer Stromstärke $i = \hat{i} e^{j(\omega t + A)}$, wo A eine Phasenverschiebung und \hat{u}, \hat{i} die zugehörigen Amplituden bezeichnen, ergibt sich der Ausdruck $g = |u|^r |i|^r = \hat{u} \hat{i} \cos \omega t \cos (\omega t + A)$, und für die durchschnittliche Leistung

$$\bar{g} = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} g dt = \frac{\hat{u} \hat{i}}{2} \cos A. \text{ Die Durchschnittsleistung kann man auch direkt}$$

erhalten aus u und dem zu i konjugierten Werte i^* (vgl. Wallot [9])

$$\bar{g} = \frac{1}{2} |u i^*|^r = \frac{1}{2} \hat{u} \hat{i} \cos A.$$

Fall 1. Haben Ellipsoidmaterial und Flüssigkeit gleiches Leitvermögen, d. h. ist $\sigma = \sigma_0$; $\kappa = \kappa_0$, so erhält man

$$a' = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon - \varepsilon_0}, \quad b' = \frac{-\kappa_0}{\omega(\varepsilon - \varepsilon_0)},$$

oder wenn κ_0 klein ist:

$$\bar{G} = \frac{E_0^2 v}{4} \sin 2\vartheta (A - B) \frac{\varepsilon_0}{\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon - \varepsilon_0} + A\right) \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon + \varepsilon_0} + B\right)}. \quad (10)$$

Der Ausdruck ist identisch mit der gewöhnlichen Formel für Isolatoren; das Moment hängt nicht von der Frequenz ab. Für ein gestrecktes Ellipsoid ist $A < B$. Das Drehmoment wird negativ: die große Achse des Ellipsoids sucht sich parallel zum Felde einzustellen.

Diese Formel konnte ich hinsichtlich einiger Flüssigkeiten mit kleinem Leitvermögen ($\sigma = 10^{-10} - 10^{-15} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bestätigen. In gewissen Fällen wurden jedoch Anomalien beobachtet: das Drehmoment war kleiner als berechnet; es kann sogar vorkommen, daß die Orientierungstendenz transversal ist. Hierher gehören vorzugsweise solche Flüssigkeiten, welche im elektrischen Felde große Viskositätsänderung zeigen, wie z. B. Chlorbenzol. Unter der Einwirkung des elektrischen Feldes bildet sich an den Elektroden eine mechanische Welle aus, die sich in die Flüssigkeit ausbreitet (vgl. Björnsthål und Snellman [10]). Diese Welle übt ein Drehungsmoment auf das Ellipsoid aus, und zwar vom umgekehrten Vorzeichen der Formel (10)¹⁾.

Fall 2. Für eine Frequenz ω , welche groß ist gegenüber den Leitvermögen σ und σ_0 , wird $b' = 0$ und $a' = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon - \varepsilon_0}$; man erhält wiederum Formel [10]. Dies ist auch ganz natürlich; bei höheren Frequenzen müssen ja die kapazitiven Effekte mehr in den Vordergrund treten. Auch in diesem Falle muß der Formel gemäß ein gestrecktes Ellipsoid ($A < B$) sich mit der großen Achse longitudinal einstellen.

Fall 3. Besteht das Ellipsoid aus einem Material von sehr großer Leitfähigkeit, während das der Flüssigkeit vergleichsweise nur mäßige Größe hat, so daß κ_0/κ eine kleine Größe ist, so erhält man

$$a' = 0, \quad b' = 0, \quad \bar{G} = \frac{E_0^2 v}{4} \sin 2\vartheta \frac{(A - B) \varepsilon_0}{A B}. \quad (11)$$

In diesem Falle wird das Drehmoment unabhängig von der Frequenz. Dielektrizitätskonstante oder Leitvermögen des Ellipsoids gehen in diesem Falle in die Formel nicht ein. Der Fall ist von besonderem Interesse, weil

¹⁾ Über diese Erscheinung soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

mit dieser Anordnung Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten vorgenommen worden sind. Beim Vergleich von Fürths Formel (1) mit der obenstehenden findet man nicht einmal hier volle Übereinstimmung. Da jedoch in der Regel die Messungen nach einem relativen Verfahren ausgeführt, somit alle Konstanten empirisch bestimmt werden, dürfte die Unrichtigkeit keine große Rolle für das Endergebnis spielen.

Von einem gewissen Interesse dürfte der Umstand sein, daß die Orientierung eines gestreckten Ellipsoids in einem elektrischen Felde in einigen Fällen [gemäß Formel (9)] transversal sein können. Die allgemeinen Bedingungen hierfür sind verwickelter Art; ich beschränke mich hier auf die Behandlung einiger einfacher Fälle.

Fall 4. Ellipsoidmaterial und Flüssigkeit mögen dieselbe Dielektrizitätskonstante wie $\varepsilon = \varepsilon_0$ haben. Dann wird

$$a' = \frac{\kappa_0}{\kappa - \kappa_0}, \quad b' = \frac{\omega \varepsilon_0}{(\kappa - \kappa_0)^2},$$

$$\bar{G} = \frac{E_0^2 v}{4} \sin 2\vartheta (A - B) \frac{\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\kappa_0}{\kappa - \kappa_0} + A \right) \left(\frac{\kappa_0}{\kappa - \kappa_0} + B \right) - \frac{\omega^2 \varepsilon_0^2}{(\kappa - \kappa_0)^2} \right] - \frac{\kappa_0 \varepsilon_0}{\kappa - \kappa_0} \left(\frac{2\kappa_0}{\kappa - \kappa_0} + B + A \right)}{\left[\left(\frac{\kappa_0}{\kappa - \kappa_0} + A \right) \left(\frac{\kappa_0}{\kappa - \kappa_0} + B \right) - \frac{\omega^2 \varepsilon_0^2}{(\kappa - \kappa_0)^2} \right]^2 + \frac{\omega^2 \varepsilon_0^2}{(\kappa - \kappa_0)^2} \left(\frac{2\kappa_0}{\kappa - \kappa_0} + B + A \right)^2}.$$

Versuche zur experimentellen Realisation dieses Falles sind in Angriff genommen, jedoch noch nicht abgeschlossen. Es wurde mit einem ballistischen Verfahren gearbeitet. Auch hier besteht Abhängigkeit von der Frequenz. Wegen $A < B$ kann \bar{G} positives Vorzeichen haben; d. h. die Ellipsoidachse kann sich senkrecht zu den Kraftlinien einstellen.

Die Verhältnisse in der Grenzschicht zwischen Ellipsoid und Flüssigkeit sind sehr kompliziert. Adsorptionseffekte lassen sich nur schwer vermeiden; die Konstruktion eines Ellipsoids ohne Anisotropie bereitet Schwierigkeiten. Ob der obenerwähnte Welleneffekt mitwirkt ist unsicher.

Fall 5. Ist das Ellipsoid mit den Materialkonstanten ε und κ umgeben von einer Flüssigkeit von der Dielektrizitätskonstanten ε_0 und so großem Leitvermögen, κ_0 , daß das Verhältnis κ/κ_0 eine kleine Größe wird, so folgt

$$a' = -1, \quad \frac{b' \kappa_0}{\omega} = -\varepsilon, \quad b' = 0,$$

$$\bar{G} = \frac{E_0^2 v}{4} \sin 2\vartheta (A - B) \frac{\varepsilon_0 (1 - A) (1 - B) - \varepsilon (2 - A - B)}{(1 - A)^2 (1 - B)^2}.$$

Auch hier tritt die Dielektrizitätskonstante des Ellipsoidmaterials auf. Die Einstellung eines gestreckten Ellipsoids ist hier longitudinal, wenn

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} > \frac{2 - A - B}{(1 - A)(1 - B)}$$

und transversal für

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} < \frac{2 - A - B}{(1 - A)(1 - B)}.$$

Zu diesen Fällen sollte man das schon von Fürth [1] erwähnte Beispiel einer metallischen Flüssigkeit rechnen dürfen. Da jedoch die in Systemen von so hohem Leitvermögen erzielbaren Feldstärken äußerst klein sind — bei Kupfer beispielsweise wäre $E' = 1 \frac{\text{mV}}{\text{cm}}$ wohl die Maximalbelastung —, dürfte eine experimentelle Untersuchung ausgeschlossen sein.

Zusammenfassung.

Die eigentümlichen Konsequenzen der Theorie der sogenannten Ellipsoidmethode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten einer Flüssigkeit erwecken Bedenken gegen diese Meßmethode.

Das Drehungsmoment eines Ellipsoids aus einem Material von bestimmter Dielektrizitätskonstante und bestimmtem Leitvermögen in einem elektrischen Feld würde nicht von der Dielektrizitätskonstanten des Ellipsoidmaterials, sondern lediglich von der umgebenden Flüssigkeit abhängen.

Ausgehend vom Begriff der komplexen Dielektrizitätskonstante wird eine modifizierte Theorie aufgestellt, der zufolge auch die Dielektrizitätskonstante des Ellipsoidmaterials ins Spiel kommt. Der Ausdruck der Theorie für das Drehmoment liefert als Grenzwerte für extreme Fälle — beispielsweise sehr geringes Leitvermögen — Beziehungen, die mit der klassischen Theorie übereinstimmen.

Nur wenn das Leitvermögen des Ellipsoidmaterials sehr groß ist, fällt dessen Dielektrizitätskonstante aus dem Ausdruck für das Moment weg.

Der Einfluß der in gewissen Flüssigkeiten auftretenden sogenannten mechanischen Wellen auf das Drehmoment wurde festgestellt.

Uppsala (Schweden), Physikalisch-Chemisches Universitätslaboratorium.

Literaturverzeichnis.

- 1] R. Fürth, ZS. f. Phys. **22**, 98, 1924. — 2] R. Fürth, Phys. ZS. **25**, 676, 1924. — 3] F. Beaulard, C. R. **141**, 666, 1905; **146**, 960, 1908; **151**, 55, 1910. — 4] R. Pechhold, Ann. d. Phys. (4) **83**, 427, 1927. — 5] W. J. Shutt, Trans. Far. Soc. **30**, 893, 1934. — 6] T. Lin, Ann. d. Phys. (5) **26**, 495, 1936. — 7] P. Drude, Lehrbuch der Optik, 3. Aufl., Leipzig 1912, S. 342. — 8] R. Gans, Ann. d. Phys. (4) **37**, 883, 1912. — 9] J. Wallot, Theorie der Schwachstromtechnik, 2. Aufl., Berlin 1940, S. 74. — 10] Y. Björnsthål u. K. O. Snellman, Kolloid-ZS. **78**, 271, 1937.

Über die zu einem vorgegebenen Magnetfeld gehörende Windungsdichte einer Kreisspule.

Von Walter Glaser in Prag.

(Eingegangen am 15. August 1941.)

Es wird jene variable Windungsdichte längs einer Kreisspule berechnet, die längs der Achse ein Magnetfeld von vorgeschriebenem Verlauf erzeugt. Die Aufgabe führt auf eine Integralgleichung, deren allgemeine Lösung angegeben wird.

Elektronenoptische Überlegungen führen häufig zur Aufgabe, einen bestimmten axialen Verlauf des magnetischen oder elektrischen Feldes, wie er etwa aus Gründen der optischen Abbildungsgüte gefordert wird, durch experimentelle Anordnungen zu verwirklichen. Es sei z. B. die axiale Komponente des Magnetfeldes längs der Achse (z) eines rotationssymmetrischen Feldes als Funktion $H(z)$ von z vorgeschrieben. Die einfachste Anordnung, das Feld $H(z)$ zu erzeugen, wird wohl eine entsprechend gewickelte zylindrische Spule von kreisförmigem Querschnitt sein. Wir stellen daher die Frage: Wie muß die Windungsdichte $n(\zeta)$ (Anzahl der Spulenwindungen pro Längeneinheit) auf einer Spule von kreisförmigem Querschnitt gewählt werden, damit diese Spule längs ihrer Achse ein Magnetfeld der verlangten Gestalt $H(z)$ erzeugt. Dazu analog ist die elektrostatische Aufgabe, eine Reihe koaxialer, aufgeladener Kreisringe mit gleichem Radius so zu bestimmen, daß das von ihnen längs der Achse erzeugte elektrische Potential $\Phi(z)$ einen vorgegebenen Verlauf hat. So naheliegend und elementar die obige Fragestellung ist, scheint sie unseres Wissens doch noch nirgends behandelt worden zu sein. Die Aufgabe führt auf eine Integralgleichung 1. Art von einem ganz bestimmten Typus. Indem wir die allgemeine Auflösung dieser ganzen Klasse von Integralgleichungen angeben, finden damit auch andere Probleme, die gleichfalls auf diesen Typus führen, ihre grundsätzliche Lösung.

An der Stelle $z = \zeta$ befinde sich der Mittelpunkt eines Kreisstromes von N Windungen mit dem Halbmesser a . Ist J die in ihm fließende Stromstärke, so erzeugt er an der Stelle $P \equiv z$ ein Magnetfeld, deren z -Komponente durch

$$H_z(z) = \frac{a^3}{2} \frac{JN}{r^3} = \frac{a^3}{2} \frac{JN}{[a^2 + (z - \zeta)^2]^{3/2}}$$

gegeben ist¹⁾. Hat man an der Stelle $z = \zeta$, $n(\zeta)$ Windungen pro Längeneinheit, so kommen auf die Länge $d\zeta$, $n(\zeta) d\zeta$ Windungen. Die Feldwirkung in P ergibt sich durch Summation $H = \sum H_1$ über alle Windungen, also

$$H(z) = \frac{a^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Jn(\zeta) d\zeta}{[a^2 + (z - \zeta)^2]^{3/2}}. \quad (1)$$

Wenn wir alles auf den Spulenradius a beziehen und schreiben

$$x = \frac{z}{a}, \quad \xi = \frac{\zeta}{a}, \quad (2)$$

so ergibt sich

$$H(x) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Jn(\xi) d\xi}{[1 + (x - \xi)^2]^{3/2}}. \quad (3)$$

Aus dieser Gleichung, in welcher wir $H(x)$ als bekannt zu betrachten haben, ist die unbekannte Windungsdichte $n(\xi)$ bzw. die Durchflutung $Jn(\xi)$ pro Längeneinheit zu bestimmen. Schreibt man

$$\frac{1}{2} Jn(\xi) = \varphi(\xi), \quad H(x) = f(x), \quad \frac{1}{[1 + (x - \xi)^2]^{3/2}} = K(x - \xi), \quad (4)$$

so erhält die Integralgleichung (3) die Gestalt

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(x - \xi) \varphi(\xi) d\xi. \quad (5)$$

Die entsprechende elektrostatische Aufgabe führt ebenfalls zu einer Gleichung (3). Ist e die Ladung auf dem Kreisring, so ist das Potential im Achsenpunkt $P \equiv z$

$$\Phi_1 = \frac{e}{r} = \frac{e}{[a^2 + (z - \zeta)^2]^{1/2}}.$$

Ist die Zahl der Kreisringe pro Längeneinheit $n(\zeta)$ oder $en(\zeta)$ die Ladung pro Längeneinheit, so ergibt dies für das Potential im Punkte $P \equiv z$

$$\Phi(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{en(\zeta) d\zeta}{[a^2 + (z - \zeta)^2]^{1/2}},$$

oder nach (2)

$$\Phi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{en(\xi) d\xi}{[1 + (x - \xi)^2]^{1/2}}. \quad (6)$$

¹⁾ $H_1(z)$ wird also in Amp./cm gemessen.

Mit

$$en(\xi) = \varphi(\xi), \quad \frac{1}{[1 + (x - \xi)^2]^{1/2}} = K(x - \xi) \text{ und } \Phi(x) = f(x) \quad (7)$$

geht damit (6) über in (5).

Die Form der Integralgleichung (5) wird für viele physikalische Probleme kennzeichnend sein. Denn sie wird immer dort auftreten, wo irgendeine Quantitätsgröße an einer Raumstelle eine Wirkung hervorruft, die

1. von der Entfernung r in bestimmter Weise $K(r)$ abhängt und
2. dem Betrag der die Wirkung hervorruhenden Größe proportional ist¹⁾.

Um (5) nach $\varphi(\xi)$ aufzulösen, benutzen wir zwei Reziprozitätsformeln²⁾, die unmittelbar aus dem Fourierschen Integraltheorem folgen. Sie lauten

$$\bar{f}(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-iut} dt, \quad (8a)$$

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{f}(u) e^{iut} du. \quad (8b)$$

Wir wollen die Funktion $\bar{f}(u)$, welche aus $f(t)$ gemäß Gleichung (8a) hervorgeht, die „Fourier-Transformierte“ von $f(t)$ nennen. [$\bar{f}(u)$ bedeutet hier also nicht etwa die Konjugiert-Komplexe von $f(u)$.] Gleichung (8b) führt dann von der „Fourier-Transformierten“ $\bar{f}(u)$ wieder zur ursprünglichen Funktion zurück. Wir leiten zunächst aus (4) mit (8a) die für die „Fourier-Transformierten“ $\bar{f}(u)$ und $\bar{\varphi}(u)$ bestehende Beziehung her, lösen diese nach $\bar{\varphi}(u)$ auf und gehen nach (8b) wieder zur ursprünglichen Funktion zurück.

Indem man (5) mit $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-iux}$ multipliziert und über x zwischen $-\infty$ und $+\infty$ integriert, ergibt sich

$$\bar{f}(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-iux} \int_{-\infty}^{+\infty} K(x - \xi) \varphi(\xi) d\xi.$$

Setzt man $x - \xi = \eta$, $dx = d\eta$, so erhält man

$$\bar{f}(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} K(\eta) e^{-i u \eta} d\eta \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi) e^{-i u \xi} d\xi,$$

¹⁾ Obwohl also der Integralgleichung (5) eine bemerkenswerte physikalische Bedeutung zukommt, haben wir doch ihre Auflösung in keinem der bekannten Lehr- und Handbücher über Integralgleichungen gefunden. — ²⁾ Vgl. R. Courant u. D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik. I. S. 68. Berlin 1931.

wegen (8a) ist dies

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \bar{f}(u) = \bar{K}(u) \cdot \bar{\varphi}(u).$$

Diese Gleichung nach $\bar{\varphi}(u)$ aufgelöst, ergibt

$$\bar{\varphi}(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\bar{f}(u)}{\bar{K}(u)},$$

oder auf Grund von (8b)

$$\varphi(\xi) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\bar{f}(u) e^{i u \xi}}{\bar{K}(u)} du. \quad (9)$$

Setzt man für $\bar{f}(u)$ nach (8a) ein, erhält man

$$\varphi(\xi) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) e^{-i u x} dx e^{i u \xi} du}{\bar{K}(u)}.$$

Schreibt man daher

$$K(\xi - x) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i u (\xi - x)}}{\bar{K}(u)} du, \quad (10)$$

so kann man die Auflösung (9) in der zu (4) analogen Gestalt schreiben:

$$\varphi(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(\xi - x) f(x) dx, \quad (11)$$

wobei der „lösende Kern“ $K(\alpha)$ folgende Funktion darstellt.

$$K(\alpha) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i \alpha u}}{\bar{K}(u)} du, \quad (12)$$

und $\bar{K}(u)$ die „Fourier-Transformierte“ von $K(u)$ darstellt. Da bei vorgegebenem Feldverlauf $H(z)$ bzw. $\Phi(z)$ und gegebenen Funktionen $K(x)$ nach (3) und (7) alle vorkommenden Integrale numerisch berechnet werden können, ist damit unsere Aufgabe grundsätzlich gelöst. Für den transformierten Kern (7) erhält man z. B. aus

$$K(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{1 + \alpha^2}} \quad (13)$$

nach (8a)

$$\bar{K}(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i u \alpha}}{\sqrt{1 + \alpha^2}} d\alpha, \quad (14)$$

dies ist aber gleich

$$\bar{K}(u) = i \sqrt{\frac{\pi}{2}} H_0^{(1)}(iu), \quad (15)$$

wobei $i H_0^{(1)}(iu)$ die Hankelsche Zylinderfunktion der Ordnung Null ist¹⁾. Verlangt man z. B., daß das elektrische Potential $\Phi(x)$ längs der Achse den Verlauf

$$\Phi(x) = e^{-\frac{x^2}{2}}, \quad (16)$$

habe, so ergibt sich aus (8a), daß die „Fourier-Transformierte“ $\bar{\Phi}(u)$ mit $\bar{\Phi}(u)$ übereinstimmt, also

$$\bar{\Phi}(u) = e^{-\frac{u^2}{2}}. \quad (17)$$

Die Auflösung (9) ergibt daher wegen (15) und (17)

$$en(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{u\left(i\xi - \frac{u}{2}\right)} i H_0^{(1)}(iu) du \quad (18)$$

als Ladung pro Längeneinheit, welche einen axialen Potentialverlauf gemäß Gleichung (16) hervorruft.

Institut für theoretische Physik der Deutschen Karls-Universität und Technischen Hochschule in Prag.

¹⁾ Vgl. Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 286ff. und Fig. 149 auf S. 5. Leipzig 1933.

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.)

Zur Eigendruckverbreiterung der Quecksilberlinien.

Von R. Rompe und P. Schulz in Berlin.

(Eingegangen am 20. August 1941.)

Die in Quecksilberhochdruckentladungen aus Messungen an der Linie 10140 Å erhaltenen Breiten des Resonanzterms 2^1P_1 des Hg werden mit theoretisch abgeleiteten Beziehungen verglichen. Für die Eigendruckverbreiterung ist die Anzahl N der artgleichen Atome sowie die f -Zahl des Überganges von dem verbreiterten Term zum Grundzustand maßgeblich. Es stehen Meßwerte zwischen 4,5 und 80 at zur Verfügung. Zur Bestimmung der Atomdichte N muß außer dem Druck die Temperatur im Bogen bekannt sein. Sie wird aus der Elektronendichte bestimmt. Letztere kann aus der Breite der durch Elektronenstoß verbreiterten $3D$ -Terme des Hg berechnet werden. Die in den untersuchten Quecksilberhochdruckentladungen vorliegenden Bogentemperaturen betragen 7300 bis 8400° abs. Die Atomdichten ergeben sich zu $4,56 \cdot 10^{18}$ bis $7,25 \cdot 10^{19}$ Atom/cm³. Die gemessenen Halbwertsbreiten liegen zwischen 9,2 und 32 cm⁻¹. Es zeigt sich, daß bei Dichten $\geq 3 \cdot 10^{19}$ die experimentellen Werte gut wiedergegeben werden durch eine von Furssow und Wlassow für die Eigendruckverbreiterung bei hohen Dichten abgeleitete Formel.

In einer Reihe von Arbeiten¹⁾, die sich mit der Verbreiterung der Spektrallinien in Quecksilberhochdruckentladungen befassen, haben wir unter anderem gezeigt, daß die Breite der dem Übergang $2^1P_1 - 2^1S_0$ entsprechenden Linie 10140 Å praktisch allein durch die Verbreiterung des 2^1P_1 -Terms bestimmt wird. Seine gegenüber dem 2^1S_0 -Term und vielen anderen Termen große Breite beruht auf einer Verbreiterungsart, die als Eigendruckverbreiterung bezeichnet wird und proportional der Dichte der artgleichen Atome sowie der f -Zahl für den Übergang in den Grundzustand ist. Aus diesem Grunde ist die Eigendruckverbreiterung gerade des 2^1P_1 -Terms des Quecksilbers groß, da der Resonanzterm 2^1P_1 mit $f = 1,8$ eine im Vergleich zu allen anderen Termen große f -Zahl hat. Selbst die f -Zahl des Endterms 2^3P_1 der Resonanzlinie 2537 Å ist mit $f = 1/40$ hiergegenüber nur klein.

In der vorliegenden Arbeit soll das in den oben angeführten Veröffentlichungen in einem Druckbereich zwischen $p = 4,5$ at und 80 at gewonnene experimentelle Material mit theoretisch abgeleiteten Formeln verglichen

¹⁾ R. Rompe u. P. Schulz, ZS. f. Phys. 108, 654, 1938; 110, 223, 1938; P. Schulz, Phys. ZS. 39, 899, 1938; ZS. f. techn. Phys. 19, 585, 1938; ZS. f. Phys. 114, 435, 1939.

und damit die Anwendbarkeit dieser Beziehungen sowie ihr Gültigkeitsbereich ermittelt werden¹⁾).

Zur Ermittlung der Atomdichte im Entladungskanal, die wir zum Vergleich von Theorie und Experiment benötigen, ist die Kenntnis des Druckes sowie der Temperatur erforderlich. Wir werden im folgenden bei der Zusammenstellung des experimentellen Materials stets darlegen, wie wir zu den angegebenen Drucken gelangt sind, und in einem Falle eine verbesserte Methode der Druckbestimmung anwenden.

Zur Bestimmung der Temperatur im Entladungskanal bedienen wir uns einer Methode, die schon in einer früheren Arbeit²⁾ zur Ermittlung von Elektrodendichte und Temperatur in Quecksilberhochdruckentladungen benutzt wurde. Hierbei wird von einem Ergebnis unserer obigen Linienbreitenarbeiten Gebrauch gemacht, daß in der Quecksilberhochdruckentladung die 3 *D*-Terme im wesentlichen durch Elektronen- bzw. Ionenstoß verbreitert werden. Nach Unsöld³⁾ gilt für die hierdurch hervorgerufene Verbreiterung⁴⁾:

$$\delta = \frac{2^{1/2} \cdot \pi^{7/6}}{3 \cdot 10^{10}} \cdot C^{2/3} (RT)^{1/6} \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right)^{1/6} \cdot N^* \text{ cm}^{-1}, \quad (1)$$

wo C die Konstante für den quadratischen Stark-Effekt, $R = 8,814 \times 10^7 \text{ erg grad}^{-1}$ die Gaskonstante, μ_1 das Atomgewicht des strahlenden Atoms, μ_2 das Atomgewicht des stoßenden Elektrons bzw. Ions und N^* die Elektronen- bzw. Ionendichte bedeuten. Wenn wir für $C = 4,1 \cdot 10^{-14}$, $\mu_1 = 200,6$ (Atomgewicht des Quecksilbers) und $\mu_2 = 1/1830$ (Atomgewicht der Elektronen) setzen, so erhalten wir für die Elektronenstoßbreite der Quecksilber-3 *D*-Terme:

$$\delta = 1,56 \cdot 10^{-17} \cdot T^{1/6} \cdot N^* \text{ cm}^{-1}. \quad (2)$$

Setzen wir für $\mu_2 = 200,6$ (Atomgewicht der Quecksilberionen), so erhalten wir die Ionenstoßbreite zu:

$$\delta = 2,06 \cdot 10^{-18} \cdot T^{1/6} \cdot N^* \text{ cm}^{-1}. \quad (3)$$

Man sieht hieraus, daß die Stoßverbreiterung durch die wegen der hohen Masse langsameren Ionen nur etwa $1/7,5$ der Elektronenstoßverbreiterung beträgt.

¹⁾ Eine systematische Untersuchung der Druckabhängigkeit der Eigen-druckverbreiterung hat der eine von uns begonnen. Diese Arbeit mußte aber vorläufig zurückgestellt werden und soll fortgesetzt werden, sobald es die Verhältnisse gestatten. — ²⁾ P. Schulz, ZS. f. Phys. 114, 435, 1939. — ³⁾ A. Unsöld, ZS. f. Astrophys. 12, 56, 1936. — ⁴⁾ Wir geben stets die ganze Halbwertsbreite in cm^{-1} an.

Will man aus Formel (2) die Elektronen- bzw. Ionendichte berechnen, so muß man die Elektronen- bzw. Ionenstoßbreite und die Temperatur T kennen.

Die Elektronenstoßbreite kann man aus den Breiten der Linien 5770 \AA bzw. 5791 \AA , die durch die Übergänge $2^1P_1 - 3^3D_2$ bzw. $2^1P_1 - 3^1D_2$ charakterisiert werden, erhalten. Die Breite dieser Linien setzt sich zusammen aus der Breite des 2^1P_1 -Terms, die nach obigem gleich der Breite der Linie 10140 \AA ist, und der Breite des 3^3D_2 - bzw. 3^1D_2 -Terms. Letztere erhält man also, wenn von der gesamten Breite der Linien $5770/91 \text{ \AA}$ die Breite der Linie 10140 \AA abgezogen wird.

Da die Temperatur nur mit der sechsten Wurzel eingeht, genügt es, zunächst einen ungefähren Wert für T einzusetzen. Von der hieraus erhaltenen Elektronendichte ist noch der 7,5. Teil abzuzählen, da nach (3) die Ionenstoßbreite einen so großen Anteil zur Verbreiterung beiträgt. Aus der Saha-Gleichung:

$$\frac{x^2}{1-x^2} = 4,73 \cdot 10^3 \frac{1}{p} \left(\frac{k}{e V_i} \right)^{5/2} e^{-\frac{e V_i}{k T}},$$

die sich für die in Quecksilberhochdruckentladungen vorkommenden, verhältnismäßig kleinen Ionisierungsgrade vereinfacht zu:

$$x^2 = \left(\frac{N^*}{N} \right)^2 = 4,73 \cdot 10^3 \frac{1}{p} \left(\frac{k}{e V_i} \right)^{5/2} e^{-\frac{e V_i}{k T}}$$

(N Atomdichte, x Ionisierungsgrad, p Druck in at, $k = 1,372 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1}$ Boltzmannsche Konstante, $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ elektrische Elementarladung und V_i Ionisierungsspannung) ist dann die Temperatur genauer zu bestimmen. Bei dem für die Ionisierungsspannung einzusetzenden Wert ist noch zu beachten, daß infolge der Verschmierung der oberen Terme die Ionisierungsspannung in der Quecksilberhochdruckentladung nur etwa 9,5 Volt beträgt gegenüber einer Ionisierungsspannung von 10,4 Volt für isolierte Quecksilberatome¹⁾.

Sollte die so erhaltene Temperatur wesentlich von der ursprünglich angenommenen abweichen, so kann mit dem neuen Wert für T in Formel (2) zur Bestimmung von N^* eingegangen werden und die ganze oben angeführte Rechnung noch einmal durchgeführt werden. Meistens sind die sich hierbei ergebenden Korrekturen nur sehr klein.

Der Vorteil unseres Verfahrens liegt augenscheinlich darin, daß wir die Saha-Gleichung nicht zur Bestimmung der Elektronendichte, sondern der Temperatur verwenden. Wir sind dazu in der Lage, da uns die Unsöldsche

¹⁾ R. Rompe u. P. Schulz, l. c.

Gleichung die Elektronendichte aus der Stoßbreite praktisch unabhängig von der Bogentemperatur liefert. Wird aus dieser dann mit Hilfe der Saha-Gleichung die Temperatur berechnet, so machen kleine Fehler im Wert der Elektronendichte nur relativ sehr wenig für den daraus erhaltenen Temperaturwert aus.

Wir wollen nun das experimentell vorliegende Material im einzelnen durchdiskutieren und dabei sofort an einem Beispiel die oben angeführten Temperaturbestimmungen näher erläutern. Wir betrachten zunächst die Messungen der Linienbreiten an einer wassergekühlten Kapillarlampe¹⁾. Die Betriebsdaten der Lampe sind: 730 Volt Brennspannung, Länge der Entladungsbahn 21 mm, 1,25 Amp. Stromstärke, Innendurchmesser des Rohres 2 mm. Der Druck wurde nach einer Beziehung, die von De Groot²⁾ an Entladungsrohren desselben Durchmessers im selben Meßbereich experimentell erhalten wurde, aus obigen Daten berechnet.

Sie lautet:

$$\frac{G - 100}{3} = p \text{ at.} \quad (4)$$

G Gradient. Der Gradient ergibt sich bei Berücksichtigung von 15 Volt Elektrodenverluste zu 340 Volt/cm und hieraus gemäß (4) der Druck zu 80 at. Als Temperatur setzen wir in erster Näherung einen Wert von 7500° an, den etwa alle Quecksilberhochdruckentladungen größenordnungsgemäß annehmen. Die Atomdichte N ergibt sich dann zu $7,9 \cdot 10^{19}$ Atm./cm³. Die in der zitierten Arbeit gemessenen Breiten betragen für die Linien 5770/91 Å $\delta_{5770/91} = 108 \text{ cm}^{-1}$ für die Linie 10140 Å $\delta_{10140} = 74 \text{ cm}^{-1}$. Aus der Differenz der Linien folgt für die Elektronen- bzw. Ionenstoßbreite ein Wert $\delta_{\text{Stop}} = 34 \text{ cm}^{-1}$. Mit diesem Wert und $T = 7500^\circ$ gibt Formel (2) eine Elektronendichte $N^* = 4,93 \cdot 10^{17}$ oder unter Berücksichtigung des Ionenanteils (3): $N^* = 4,27 \cdot 10^{17}$. Als Dissoziationsgrad erhält man $\alpha = 5,4 \cdot 10^{-3}$. Damit folgt aus der Saha-Gleichung eine Temperatur von 8080°.

Mit diesem verbesserten Temperaturwert 8080° führen wir nun die Rechnung noch einmal durch. Für die Berechnung der Elektronendichte hat die Korrektur praktisch überhaupt keine Bedeutung, da die Temperatur nur mit $T^{1/6}$ eingeht. Als korrigierte Atomdichte ergibt sich $N = 7,43 \cdot 10^{19}$ und damit als Dissoziationsgrad $\alpha = 5,8 \cdot 10^{-3}$ (also nur sehr wenig verschieden von obigem $\alpha = 5,4 \cdot 10^{-3}$). Aus der Saha-Gleichung folgt dann für die Temperatur $T = 8150^\circ$ und als neues $N = 7,25 \cdot 10^{19}$.

¹⁾ P. Schulz, Phys. ZS. 39, 899, 1938; ZS. f. techn. Phys. 19, 585, 1938, in Tabelle 1 mit III bezeichnet. — ²⁾ W. De Groot, De Ingenieur 50, 92–94, 1935.

Als zweites behandeln wir die Breitenmessungen, die in einem Quarzbrenner mit einem Innenrohrdurchmesser von 10 mm bei einem Elektrodenabstand von 40 mm vorgenommen wurden¹⁾. Die Gesamtspannung betrug etwa 140 Volt, so daß sich unter Abrechnung von rund 15 Volt als Elektrodenverlust der Gradient zu 31 bis 32 Volt/cm ergibt. Nach Messungen von Krefft, Larché und Rössler²⁾ entspricht einem Gradienten von 31 bis 32 Volt/cm ein Druck von etwa 4,5 at. Allerdings ist die Druckangabe in diesem Falle nicht sehr genau, da sie aus Messungen extrapoliert werden mußte, die bei Rohrdurchmessern von 6 bzw. 14 cm ausgeführt wurden.

Bei einer Gesamtleistungsaufnahme von 160 Watt (entsprechend $\sim 35,7$ Watt/cm) ergab sich $\delta_{10140} = 9,2 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{5770/91} = 12,6 \text{ cm}^{-1}$ und daraus $\delta_{\text{Stop}} = 3,4 \text{ cm}^{-1}$. Wird ebenso wie im ersten Beispiel eine Temperaturbestimmung durchgeführt, so erhält man $T = 7300^\circ$ und damit $N = 4,56 \cdot 10^{18}$ Atome/cm³.

Schließlich haben wir noch Messungen an kugelförmigen Quecksilberhöchstdrucklampen durchgeführt³⁾. Ihre Betriebsdaten waren: 80 Volt Gesamtspannung, 6 Amp., Bogenlänge 4,5 mm, Durchmesser des Quarzkolbens (innen) 33 mm. Eine Druckabschätzung wurde in diesem Falle folgendermaßen vorgenommen. Aus dem Volumen des Quarzkolbens und einer eingewogenen, im Betriebszustand vollständig verdampften Menge Quecksilber wurde die mittlere Dichte zu $1,54 \cdot 10^{20}$ Atome/cm³ erhalten. Unter der Annahme, daß die hohe Temperatur T des Bogens auf den engen Entladungskanal beschränkt ist, während die Temperatur im ganzen übrigen Kolben praktisch gleich der zu 1000° gemessenen Wandtemperatur T_0 ist, wurde die Dichte im Bogen gleich der mittleren Dichte multipliziert mit T_0/T gesetzt. Diese Druckabschätzung kann erhebliche Fehler enthalten, da zwar die Bogentemperatur nach unserer oben angeführten Methode sehr genau zu bestimmen ist, die mittlere Temperatur im Kolben aber erheblich von der Wandtemperatur abweichen kann. Es wurde deshalb eine neue Druckbestimmung durchgeführt⁴⁾. Zu diesem Zweck wurde seitwärts an den Kolben ein Quarzrohr angeschmolzen, das über einen senkrecht stehenden Ofen mit einem technischen Manometer verbunden war. Das Ansatzrohr war vom Manometer ausgehend so weit mit Quecksilber gefüllt, daß während des Betriebes durch Heizen des Ofens ein genügender Dampf-

¹⁾ P. Schulz, ZS. f. Phys. 114, 435, 1939, in Tabelle 1 mit (IV) bezeichnet. — ²⁾ H. Krefft, K. Larché u. F. Rössler, ZS. f. techn. Phys. 17, 374, 1936. — ³⁾ R. Rompe u. P. Schulz, ZS. f. Phys. 108, 654, 1938; 110, 223, 1938; in Tabelle 1 mit (I) und (II) bezeichnet. — ⁴⁾ Wir verdanken diese Messungen Herrn W. Thouret.

druck im Entladungskolben hergestellt werden konnte. Auf diese Weise konnte der bei vorgegebener Stromstärke zu einem bestimmten Gradienten gehörende Druck jeweils direkt am Manometer abgelesen werden. Für den Druck ergab sich für die bei unseren Versuchen vorliegenden Daten 35 at. Dieser Wert liegt höher als von uns früher angenommen wurde, woraus geschlossen werden muß, daß die mittlere Temperatur im Quarzkolben merklich über der der Wandung liegen muß. Andererseits stimmt dieser neue Druckwert gut überein mit den von Rompe und Thouret¹⁾ früher veröffentlichten Zahlen über den Zusammenhang zwischen Gradient und Druck. Der Gesamtspannung von 80 Volt bei 4,5 mm Elektrodenabstand entspricht unter Berücksichtigung von 15 bis 20 Volt Elektrodenverlusten ein Gradient von 133 bis 144 Volt/cm, und daraus ergibt sich aus den in der oben zitierten Arbeit veröffentlichten Kurven bei einer Stromstärke von 6 Amp. ein Druck von 35 bis 40 at.

Die in (I) gemessenen Breiten sind:

$$\text{für } 10140 \text{ Å: } \delta_{10140} = 32 \text{ cm}^{-1},$$

$$\text{für } 5770/91 \text{ Å: } \delta_{5770/91} = 54,2 \text{ cm}^{-1}.$$

Daraus folgt für $\delta_{\text{Stop}} = 22,2 \text{ cm}^{-1}$. Hieraus ergibt sich mit $p = 35 \text{ at}$; $T = 8300^\circ$ und $N = 3,12 \cdot 10^{19}$.

Die entsprechenden aus (II) sich für eine Stromstärke von 6 Amp. ergebenden Werte sind:

$$\text{für } 10140 \text{ Å: } \delta_{10140} = 30,7 \text{ cm}^{-1},$$

$$\text{für } 5770/91 \text{ Å: } \delta_{5770/91} = 58,5 \text{ cm}^{-1},$$

und daraus mit $p = 35 \text{ at}$

$$\delta_{\text{Stop}} = 27,8 \text{ cm}^{-1};$$

$$T = 8400^\circ; \quad N = 3,08 \cdot 10^{19}.$$

Die Werte für Druck, Temperatur, Atomdichte und Halbwertsbreite der Linie 10140 Å sind für die verschiedenen Messungen in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Halbwertsbreiten der Linie 10140 Å im Quecksilberhochdruckbogen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen.

Aus- Veröffent- lichung	Druck p at	Hogen- temperatur T° abs.	Atomdichte N im Bogen	Halbwerts- breite gem. δ_{10140}	Halbwertsbreite theor.	
					nach (6)	nach (5)
I	35	8300	$3,12 \cdot 10^{19}$	32	44,6	31,8
II	35	8400	$3,08 \cdot 10^{19}$	30,7	44,0	31,4
III	80	8150	$7,25 \cdot 10^{19}$	74	104	74
IV	4,5	7300	$4,56 \cdot 10^{18}$	9,2	6,5	4,65

¹⁾ R. Rompe u. W. Thouret, ZS. f. techn. Phys. 17, 377, 1936.

Bei einem Vergleich unserer Experimente mit der Theorie muß, wie Furssow und Wlassow¹⁾ richtig bemerkt haben, berücksichtigt werden, daß wegen den bei unseren Versuchen vorliegenden hohen Atomdichten eine Betrachtung nach Art der Lorentzischen Stoßdämpfungstheorie nicht mehr möglich ist. Denn diese setzt voraus, daß der mittlere Abstand zwischen zwei Atomen groß ist gegenüber dem Stoßradius. Dies ist zumindestens bei unseren Versuchen bei 35 at und 80 at nicht mehr der Fall, da hier eine große Anzahl — bei 35 at z. B. etwa 30 — Atome innerhalb einer Kugel mit einem Radius gleich dem Stoßradius enthalten sind. Aus diesem Grunde sind Betrachtungen über die Eigendruckverbreiterung, die auf die Untersuchung von Weisskopf²⁾ sowie auf die ältere Arbeit von Furssow und Wlassow³⁾, welche beide Anwendungen der Stoßtheorie darstellen, zurückgreifen, im vorliegenden Falle von vornherein nicht anwendbar. Furssow und Wlassow haben in ihrer neuen Untersuchung die Verbreiterung durch artgleiche Atome bei so hohen Dichten berechnet, daß sich innerhalb des Stoßquerschnittes eines angeregten Atoms eine große Anzahl von (nicht angeregten) Atomen befindet. Zwischen diesen Atomen findet ein dauernder Austausch der Anregungsenergie statt, so daß die Lebensdauer des angeregten Zustandes eines Atoms herabgesetzt wird, wodurch eine entsprechende Verbreiterung des Terms hervorgerufen wird. Die Lebensdauer τ des angeregten Terms ist dabei so klein, daß während der Zeit τ eine Ortsänderung der Atome infolge ihrer thermischen Bewegung zu vernachlässigen ist. Man kann also die Überlegung auf ein System von n ortsfesten, zufällig verteilten Atomen, von denen jeweils eins angeregt ist, beschränken⁴⁾. Die Rechnungen führen zu einer der Dispersionsverteilung ähnlichen Linienform:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{1 - e^{-\left(\frac{\omega}{2\mu}\right)^2}}{\omega^2}; \quad \omega = 2\pi c\nu$$

¹⁾ W. Furssow und A. Wlassow, Journ. of Physics 1, 335, 1939. —

²⁾ V. Weisskopf, ZS. f. Phys. 75, 287, 1932. — ³⁾ W. Furssow und A. Wlassow, Phys. ZS. d. Sowjetunion 10, 378, 1936. — ⁴⁾ Während wir diesem Teil der Überlegungen der Verfasser zustimmen, haben wir einige Bedenken gegen zwei spezielle Punkte der Theorie: Einmal wird den Dipol-Resonanzkräften ein additives Verhalten zugeschrieben (so, wie es bei der van der Waals-Kraft ist), sodann im Kraftansatz der von der Mitteilung über die Winkelabhängigkeit herrührende Faktor vernachlässigt. Die außerordentlich gute Übereinstimmung der Formel für die Halbwertsbreiten mit den Experimenten könnte also mehr zufälliger Art sein. Wir werden auf die genannten Punkte der Theorie in einer in Vorbereitung befindlichen Arbeit noch näher eingehen.

mit

$$\mu = \frac{2\sqrt{\pi}}{3} \frac{f e^2 c}{m 2\pi \nu} N.$$

Die Halbwertsbreite beträgt:

$$\delta = \frac{3}{2} \frac{e^2}{\pi^2 m c^2 \nu} f \cdot N \text{ cm}^{-1}.$$

Für den 2^1P_1 Term ergibt sich mit $f = 1,3$ und $\nu = 1/1850$:

$$\delta = 1,02 \cdot 10^{-18} \cdot N \text{ cm}^{-1}. \quad (5)$$

Die ältere auf der Stoßtheorie beruhende Rechnung führte zu ganz ähnlichen Ergebnissen. Als Linienform ergab sich eine reine Dispersionsverteilung und als Halbwertsbreite:

$$\delta = \frac{2}{3} \frac{e^2}{\pi m c^2 \nu} f \cdot N \text{ cm}^{-1}$$

oder für den 2^1P_1 -Term des Quecksilbers:

$$\delta = 1,43 \cdot 10^{-18} \cdot N \text{ cm}^{-1}. \quad (6)$$

Beide Betrachtungen ergeben dieselbe Abhängigkeit von f und N für die Halbwertsbreite. Nur unterscheiden sich die beiden Werte um einen numerischen Faktor von 1,4.

In Tabelle 1 sind in die 6. und 7. Spalte die nach Formel (6) bzw. (5) berechneten Halbwertsbreiten eingetragen. Man sieht sofort, daß für die höheren Drucke zwischen den gemessenen und den nach (5) berechneten Halbwertsbreiten eine sehr gute Übereinstimmung besteht. Für die hohen Atomdichten gibt also die neue Theorie von Furssow und Wlassow die experimentellen Ergebnisse gut wieder. Die bei 4,5 at gemessenen Breiten weichen allerdings erheblich von dem nach (5) berechneten Wert ab. Dies ist auch nicht verwunderlich, da die Voraussetzungen dieser Theorie hier nicht mehr zutreffen. Denn der Stoßdurchmesser ergibt sich nach (21) der ersten Arbeit von Furssow und Wlassow zu etwa $\varrho \sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$, während bei diesem Druck der mittlere Atomabstand etwa $6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ beträgt, so daß also keineswegs innerhalb einer Kugel mit dem Radius ϱ eine große Anzahl von Atomen enthalten ist. Andererseits ist auch die Stoßtheorie nicht anwendbar, da die Bedingung, daß der mittlere Abstand zweier Atome groß sein soll gegenüber dem Stoßradius, nicht erfüllt ist. Man könnte immerhin dazu neigen, daß hier eher die Stoßtheorie richtig sein sollte. Ein Vergleich von δ_{exp} mit dem nach (6) berechneten δ in der 6. Spalte der Tabelle 1 zeigt aber so erhebliche Abweichungen, daß trotz der gerade in diesem Falle ungenaueren Druckbestimmung von einer Übereinstimmung nicht gesprochen werden darf.

Beiträge zur Paartheorie der Kernkräfte.

Von G. Wentzel.

(Eingegangen am 9. September 1941.)

Es wird die Frage behandelt, wie man auf Grund der Paartheorien die statischen Kernkräfte berechnen kann, ohne auf die unzulängliche Störungsmethode zurückzugreifen. Da es für den allgemeinen Gang der Rechnung unwesentlich ist, ob der Spin der Feldteilchen ganz- oder halbzahlig angenommen wird, haben wir als einfachstes Beispiel eine skalare Paartheorie gewählt und für diese die Abstandsabhängigkeit der Zweikörperkräfte näherungsweise bestimmt. Der Vergleich mit der zweiten störungstheoretischen Näherung lehrt, daß diese zwar die richtige Abstandsabhängigkeit, aber einen zu hohen Wert für die absolute Stärke der Kräfte liefert. Hinsichtlich der Abhängigkeit vom Kopplungsparameter und von der Abschneidelänge ergibt sich eine Proportionalität zwischen der Stärke der statischen Kernkräfte und der Stärke der Streuung, welche die Feldteilchen an ruhenden Kernen erfahren. Im Limes Abschneideimpuls $\rightarrow \infty$ verschwindet sowohl das Kraftpotential wie der Streuquerschnitt.

1. Da die Yukawasche Theorie der Kernkräfte, nach welcher die Proton-Neutron-Wechselwirkungen durch einzeln emittierte und absorbierte Mesonen ganzzahligen Spins vermittelt werden, den Erfahrungstatsachen anscheinend nicht lückenlos gerecht wird, ist in der letzten Zeit mehrfach die ältere Paartheorie der Kernkräfte wieder in Diskussion gezogen worden, die auf der Vorstellung beruht, daß die Vermittlung der Kraftwirkungen durch Paare von Partikeln vom Spin $\frac{1}{2}$ besorgt wird. Dabei denkt man weniger an die Elektron-Neutrino-Felder der Theorie des β -Zerfalls, da die β -Wechselwirkung offenbar zu schwach ist, als vielmehr an Felder von Elektron-Positron-Paaren¹⁾ oder auch von Paaren schwererer Teilchen (Mesonen) vom Spin $\frac{1}{2}$ ²⁾, für die ad hoc eine passende Wechselwirkung mit den Protonen und Neutronen postuliert wird. Die physikalischen

¹⁾ E. P. Wigner, C. L. Critchfield u. E. Teller, Phys. Rev. **56**, 530, 1939; C. L. Critchfield, ebenda **56**, 540, 1939 und **59**, 48, 1941; C. L. Critchfield u. W. E. Lamb, ebenda **58**, 46, 1940. Eine durch Elektron-Positron-Paare vermittelte Kernkraft ist zuerst von G. Gamow u. E. Teller (ebenda **51**, 289, 1937) sowie gleichzeitig vom Verfasser (Helv. Phys. Acta **10**, 107, 1937) vorgeschlagen worden. — ²⁾ R. E. Marshak, Phys. Rev. **57**, 1101, 1940; R. E. Marshak u. V. F. Weisskopf, ebenda **59**, 130, 1941.

Argumente zugunsten oder zuungunsten der verschiedenen Theorien, die eine Entscheidung zurzeit wohl noch nicht zulassen, sollen hier nicht auf neue diskutiert werden. Vielmehr soll es sich in dieser Arbeit nur um einen Beitrag zur Lösung einer rein rechnerischen Aufgabe handeln: zur Bestimmung der Abstandsabhängigkeit der statischen Kernkräfte auf Grund der Paartheorien, und zwar mittels einer „exakten“ Methode, d. h. ohne Verwendung des Störungsverfahrens. Die Methode, die schon von Wigner, Critchfield und Teller¹⁾ angewendet wurde, beruht darauf, daß die Hamilton-Funktion einschließlich der Wechselwirkungsterme von den Elektron- bzw. Meson-Wellenfunktionen ψ , ψ^* rein quadratisch (bilinear) abhängt; bei der Berechnung der statischen Kräfte handelt es sich daher im wesentlichen um das Eigenwertproblem einer quadratischen Form (vgl. Abschn. 3). Aus den Eigenfunktionen des Problems bestimmt sich weiterhin die Streuung, welche die Elektronen bzw. die Mesonen infolge der angenommenen nuclearen Wechselwirkung mit Protonen und Neutronen erfahren²⁾. Aus den diesbezüglichen „exakten“ Rechnungen geht hervor, daß die Störungsmethode (Entwicklung nach Potenzen des Kopplungsparameters) bei diesen Problemen unbrauchbar oder doch zum mindesten unzuverlässig ist. Hinsichtlich der Kräfte beschränken sich die bisherigen Ergebnisse im wesentlichen auf den Wert des Potentials im Abstand Null (mehrere Protonen am gleichen Ort); sie lassen erkennen, daß die Kräfte Sättigungscharakter besitzen (vgl. Abschn. 6). Dagegen ergaben sich im Falle beliebiger Protonenabstände rechnerische Komplikationen, die eine Ableitung der Abstandsabhängigkeit der Kräfte, deren Kenntnis z. B. für eine Prüfung der Theorie durch Vergleich mit Streuversuchen (Proton-Proton-Streuung) wichtig wäre, bis jetzt verhindert haben. Dieser Aufgabe sind die folgenden Ausführungen gewidmet; obwohl sie ein etwas einfacheres Problem behandeln, mögen sie zeigen, daß die Schwierigkeiten nicht unüberwindlich sind.

2. Die Vereinfachung, die wir hier vornehmen, besteht darin, daß wir die Teilchen vom Spin $\frac{1}{2}$ durch solche vom Spin 0 ersetzen. Dann haben wir das Feld gemäß der Bose-Einstein-Statistik statt nach dem Paulischen Ausschlußprinzip zu quantisieren; doch bringt dies, wie sich zeigen wird, für den Gang der Rechnung keinen wesentlichen Unterschied mit sich. Damit die Analogie mit den Elektronen-Positronen möglichst gewahrt bleibt, mögen die Teilchen elektrisch geladen sein, d. h. wir beschreiben

¹⁾ Siehe Anmerkung 1 auf S. 277. — ²⁾ J. M. Jauch, *Helv. Phys. Acta*, im Druck. Vgl. auch § 9.

sie nach Pauli und Weisskopf¹⁾ durch eine komplexe skalare Wellenfunktion ψ mit der Vakuum-Hamilton-Funktion²⁾

$$H^0 = \int dX \{ \pi^* \pi + \psi^* (\mu^2 - \Delta) \psi \};$$

π , π^* bedeuten die zu ψ , ψ^* kanonisch konjugierten Wellenfunktionen, und die Konstante μ bestimmt die Ruhmasse der Feldteilchen. Durch räumliche Fourier-Analyse:

$$\psi = (2\pi)^{-3/2} \int dK q_k e^{ikx}, \quad \pi = (2\pi)^{-3/2} \int dK p_k e^{-ikx}$$

(dK = Volumenelement des k -Raumes, kx = skalares Produkt des Wellenzahlvektors k mit dem Ortsvektor x) erhält man für H^0 bekanntlich:

$$H^0 = \int dK \{ p_k^* p_k + \omega_k^2 q_k^* q_k \}, \quad \text{wo} \quad \omega_k^2 = \mu^2 + k^2. \quad (1)$$

Die Protonen, mit denen das ψ -Feld gekoppelt werden soll, können wir als ruhend betrachten, da nur die statischen Kernkräfte zur Diskussion stehen; ihre Orte seien x_s ($s = 1, 2, \dots$). Ein der Paartheorie entsprechender Wechselwirkungsansatz lautet:

$$H' = \lambda' \sum_s \psi^*(x_s) \psi(x_s);$$

denn dieser Hamilton-Term beschreibt, wenn er als kleine Störung betrachtet wird, Paar-Erzeugungs- und -Vernichtungsprozesse sowie Streuprozesse, wie die Formeln der Pauli-Weisskopfschen Theorie unmittelbar erkennen lassen³⁾. λ' ist ein Kopplungsparameter von der Dimension einer Länge; wir wählen

$$\lambda' > 0,$$

damit der positiv-definite Charakter der Hamilton-Funktion garantiert ist. Die Fourier-Entwicklung von ψ und ψ^* in H' ergibt:

$$H' = \lambda \int dK \int dK' q_k^* q_{k'} \sum_s e^{i(k' - k)x_s}, \quad \text{wo} \quad \lambda = \lambda' \cdot (2\pi)^{-3}. \quad (2)$$

Dieser Kopplungsansatz entspricht der Nahewirkungsvorstellung, da nur die Werte von $\psi^* \psi$ an den Protonen-Orten eingehen. Bei konsequenter Durchrechnung dieser Nahewirkungstheorie treten aber, wie die folgenden Formeln lehren, divergente k -Raum-Integrale auf; zur Erzielung der Konvergenz müssen wir also — ebenso wie in der Elektronpaar-Theorie — das Impulsspektrum in passender Weise abschneiden. Das für

¹⁾ W. Pauli u. V. Weisskopf, *Helv. Phys. Acta* **7**, 709, 1934. — ²⁾ Die Lichtgeschwindigkeit ist = 1 gesetzt. — ³⁾ Vgl. auch den Anhang.

unsere Zwecke einfachste Verfahren besteht darin, die k - und k' -Integrationen in (2) auf das Innere einer Kugel zu beschränken:

$$|k| < A, \quad |k'| < A^1. \quad (3)$$

Die Teilchen mit höheren Impulsen ($|k| > A$) haben dann überhaupt keine Wechselwirkung mit den Protonen, und wir können sie ignorieren, d. h. die betreffenden Terme in H^0 (1) streichen, da sie für die Kernkräfte belanglos sind. Demgemäß sei verabredet, daß alle im folgenden vorkommenden Impulsraumintegrale nur über das Innere der Kugel vom Radius A zu erstrecken sind.

3. In der Hamilton-Funktion $H = H^0 + H'$ führen wir Normalkoordinaten ein:

$$\begin{aligned} q_k &= \int dK' a_{kk'} Q_{k'}, & p_k &= \int dK' a_{kk'}^* P_{k'}, \\ \int dK a_{kk'}^* a_{kk''} &= \int dK a_{kk'}^* a_{kk''} = \delta(k' - k''), \\ H &= \int dK \{ P_k^* P_k + \Omega_k^2 Q_k^* Q_k \}. \end{aligned}$$

Q_k, P_k sind natürlich kanonische Variable mit den bekannten Vertauschungsrelationen. Für die Berechnung der Kernkräfte genügt die Bestimmung der Eigenwerte Ω_k^2 , in ihrer Abhängigkeit von den Protonenkoordinaten x_s . Wird nämlich das k -Spektrum irgendwie diskret gemacht (s. Abschn. 5), so hat die Energie H bekanntlich die Eigenwerte

$$\sum_k \hbar \Omega_k (N_k^+ + N_k^- + 1),$$

wo N_k^+, N_k^- ($= 0, 1, 2, \dots$) die Anzahlen der positiven bzw. negativen Feldteilchen in den verschiedenen stationären Zuständen bedeuten. Hier interessiert nur die Energie des Grundzustandes (alle $N_k^+, N_k^- = 0$): $\hbar \sum_k \Omega_k$.

Ihren Überschuß über die Nullpunktsenergie des Vakuumfeldes nennen wir E_P :

$$E_P = \hbar \sum_k (\Omega_k - \omega_k). \quad (4)$$

¹⁾ E. P. Wigner, C. L. Critchfield u. E. Teller (l. c.) verfahren ähnlich aber etwas allgemeiner, indem sie im Wechselwirkungsterm $\psi(x_s)$ durch $\int dX f(x) \psi(x + x_s)$ ersetzen; durch Wahl der speziellen Gewichtsfunktion

$$f(x) = (2\pi)^{-3} \int_{|k| < A} dK e^{-ikx}$$

entsteht daraus unsere Abschneidevorschrift (3). Es ist zu beachten, daß dieses Vorgehen *nicht* der üblichen Einführung eines Formfaktors für die Protonen entspricht, die darin bestehen würde, daß H' durch

$$\lambda' \int dX \varrho(x) \psi^*(x + x_s) \psi(x + x_s)$$

ersetzt würde, was in (2) lediglich eine Beschränkung der Impulsdifferenzen $|k' - k|$ zur Folge hätte.

246

E_P enthält außer der gesuchten Wechselwirkungsenergie noch die Selbstenergie der Protonen. Sei $E_{P\infty}$ der Wert von E_P bei paarweise unendlichen Abständen der Protonen, so gibt

$$V = E_P - E_{P\infty} \quad (5)$$

das Potential der statischen Kräfte, welche die Protonen durch Vermittlung des ψ -Feldes aufeinander ausüben.

Zu beachten ist die Ähnlichkeit der Formeln (4), (5) mit den entsprechenden Formeln der Elektronpaar-Theorie¹⁾. In dieser Theorie ist der Grundzustand dadurch charakterisiert, daß alle Einzelzustände negativer Energie je einfach besetzt sind; die Einzelenergien E_k weichen von den Vakuumwerten E_k^0 ab, und die Protonenenergie ergibt sich aus der Energie des Grundzustandes durch Subtraktion ihres Vakuumwertes:

$$E_P = \sum_k (E_k - E_k^0);$$

($E_k^0 < 0$)

das Potential V berechnet sich dann wieder nach (5). Die hier (in E_P) auszuführende Summation über die negativen Energieniveaus entspricht formal der Summation über die Einzelzustände der skalaren Teilchen in (4). Da auch die Berechnung der Eigenwertdifferenzen $E_k - E_k^0$ und $\Omega_k - \omega_k$ in ganz analoger Weise erfolgen kann (s. u.), sind in beiden Theorien trotz verschiedener Quantisierung — nach Bose-Einstein-Statistik oder Pauli-Prinzip — die gleichen Rechenmethoden anwendbar.

4. Wir spezialisieren auf den Fall, daß nur *zwei* Protonen vorhanden sind, beschränken uns also auf die Berechnung der Zweikörperkräfte. Legen wir den Ursprung in das Symmetriezentrum:

$$x_2 = -x_1,$$

so lautet die Hamilton-Funktion nach (1) und (2):

$$H = \int dK \{p_k^* p_k + \omega_k^2 q_k^* q_k\} + 2\lambda \int dK \int dK' q_k^* q_{k'} \cos(k - k') x_1. \quad (6)$$

Das zu behandelnde Eigenwertproblem ist dann identisch mit dem Hauptachsenproblem der reellen quadratischen Form:

$$\int dK \int dK' q_k q_{k'} \{\omega_k^2 \delta(k - k') + 2\lambda \cos(k - k') x_1\}.$$

Das zugehörige lineare Gleichungssystem lautet:

$$(-\Omega^2 + \omega_k^2) q_k + 2\lambda \int dK' q_{k'} \cos(k - k') x_1 = 0. \quad (7)$$

¹⁾ Vgl. die in Anm. 1, S. 277 zitierten Arbeiten.

(Dem entspricht im Ortsraum die Gleichung

$$(-\Omega^2 + \mu^2 - \Delta) \psi(x) + \lambda \sum_{\mathbf{s}} \psi(x_{\mathbf{s}}) \int dK e^{i\mathbf{k}(x-x_{\mathbf{s}})} = 0,$$

die im Limes $\Delta \rightarrow \infty$ in die Schrödinger-Gleichung

$$\{-\Omega^2 + \mu^2 - \Delta + \lambda' \sum_{\mathbf{s}} \delta(x - x_{\mathbf{s}})\} \psi = 0$$

übergeht.)

Zur Lösung der Gleichungen (7) schreiben wir sie, mit Benützung der Abkürzungen

$$\begin{aligned} \int dK q_k \cos kx_1 &= c, \quad \int dK q_k \sin kx_1 = s: \\ (-\Omega^2 + \omega_k^2) q_k + 2\lambda (c \cdot \cos kx_1 + s \cdot \sin kx_1) &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Diese Gleichung multiplizieren wir mit $\cos kx_1 \cdot (\omega_k^2 - \Omega^2)^{-1} dK$ bzw. mit $\sin kx_1 \cdot (\omega_k^2 - \Omega^2)^{-1} dK$ und integrieren über die k -Raumkugel. Da aus Symmetriegründen

$$\int dK \frac{\cos kx_1 \cdot \sin kx_1}{\omega_k^2 - \Omega^2} = 0$$

ist, erhält man so die beiden Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} c \left\{ 1 + 2\lambda \int dK \frac{\cos^2 kx_1}{\omega_k^2 - \Omega^2} \right\} &= 0, \\ s \left\{ 1 + 2\lambda \int dK \frac{\sin^2 kx_1}{\omega_k^2 - \Omega^2} \right\} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Hiernach sind drei Fälle zu unterscheiden:

$$\text{a) } c \neq 0, \quad 1 + 2\lambda \int dK \frac{\cos^2 kx_1}{\omega_k^2 - \Omega^2} = 0,$$

dann folgt aus (9): $s = 0$, und aus (8):

$$q_k = - \frac{2\lambda c \cdot \cos kx_1}{\omega_k^2 - \Omega^2};$$

$$\text{b) } s \neq 0, \quad 1 + 2\lambda \int dK \frac{\sin^2 kx_1}{\omega_k^2 - \Omega^2} = 0,$$

$$c = 0, \quad q_k = - \frac{2\lambda s \cdot \sin kx_1}{\omega_k^2 - \Omega^2};$$

c) es ist sowohl $c = 0$ als $s = 0$, also nach (8) $(-\Omega^2 + \omega_k^2) q_k = 0$, d. h. die betreffenden Eigenwerte und Eigenfunktionen sind mit denjenigen des Vakuumfeldes ($\lambda = 0$) identisch. Da diese Eigenwerte nach (4), (5) zu den Kernkräften nichts beitragen, brauchen wir nur die Fälle a) und b)

zu diskutieren. Die beiden Gleichungen, welche die betreffenden Eigenwerte Ω^2 bestimmen, können wir zusammenfassend schreiben:

$$1 + \lambda \int dK \frac{1}{\omega_k^2 - \Omega^2} (1 \pm \cos 2k x_1) = 0,$$

wo sich das obere Vorzeichen auf Fall a), das untere auf Fall b) bezieht. Durch Ausführung der Richtungsintegration kommt:

$$1 + \lambda \cdot 4\pi \int_0^\infty dk \frac{|k|^2}{\omega_k^2 - \Omega^2} \left(1 \pm \frac{\sin |k|r}{|k|r}\right) = 0. \quad (10)$$

Hier ist $r = 2|x_1|$ der Abstand der beiden Protonen voneinander.

5. Für Eigenwerte Ω^2 im Intervall μ^2 bis ω_A^2 ($= \mu^2 + A^2$) divergiert das Integral in (10) an der Stelle $|k| = \sqrt{\Omega^2 - \mu^2}$. Zur Bestimmung dieser Eigenwerte ersetzen wir das kontinuierliche durch ein diskretes $|k|$ -Spektrum, und zwar setzen wir nach dem Vorgang von Wigner, Critchfield und Teller (l. c.):

$$|k| = n \cdot a \quad (n \text{ ganz}),$$

wo a eine beliebig kleine Größe ist, die wir später gegen Null gehen lassen. Der Abschneide-Impuls A sei gleich Na ($N =$ große ganze Zahl), so daß n von 0 bis N läuft. Setzen wir in (10) ferner:

$$\Omega^2 = \mu^2 + \nu^2 a^2, \quad (11)$$

so haben wir als Bestimmungsgleichungen für ν :

$$1 + 4\pi\lambda a \sum_{n=1}^N \frac{n^3}{n^2 - \nu^2} \left(1 \pm \frac{\sin nar}{nar}\right) = 0. \quad (12)$$

Betrachtet man die linke Seite einer dieser beiden Gleichungen als Funktion von ν , so variiert sie in jedem der ganzzahligen Intervalle 1 bis 2, 2 bis 3, ..., $N-1$ bis N monoton von $-\infty$ bis $+\infty$, so daß in jedem dieser Intervalle sicher eine und nur eine Wurzel liegt; dazu kommt noch eine Wurzel $\nu > N$. Im Limes $\lambda \rightarrow 0$ tendieren die Wurzeln ν gegen die ganzzahligen Werte $n = 1 \dots N$ ($\Omega \rightarrow \omega_k$). Wir bezeichnen diejenige Wurzel ν , die im Limes $\lambda \rightarrow 0$ in die ganze Zahl n ($= 1 \dots N$) übergeht, mit ν_n , und zwar mit ν_n^+ oder mit ν_n^- , je nachdem, ob es sich um die Gleichung mit dem oberen oder unteren Vorzeichen (Fall a oder b) handelt. Eine genauere Diskussion der Gleichungen (12) bzw. (10) lehrt, daß außer den so definierten $2N$ Wurzeln keine weiteren existieren; insbesondere sind beide Gleichungen (10) für

$\Omega^2 < \mu^2$ unerfüllbar, und zwar bei beliebigen r -Werten¹⁾. Es sind also alle Eigenwerte Ω^2 , soweit sie von den Vakuum-Eigenwerten abweichen, durch

$$\Omega^2 = \mu^2 + a^2 (v_n^\pm)^2, \quad n = 1 \dots N,$$

bestimmt. Für die Protonenenergie E_P (4) erhält man daher:

$$E_P = \hbar \sum_{n=1}^N \{ \sqrt{\mu^2 + a^2 (v_n^+)^2} + \sqrt{\mu^2 + a^2 (v_n^-)^2} - 2 \sqrt{\mu^2 + a^2 n^2} \},$$

oder, da die Abweichungen der Ω^2 von ihren Vakuumwerten nur infinitesimal sind²⁾:

$$E_P = \hbar a^2 \sum_{n=1}^N \frac{n^2}{\sqrt{\mu^2 + a^2 n^2}} (v_n^+ + v_n^- - 2n). \quad (13)$$

6. Wir betrachten zunächst kurz den Fall nahe benachbarter Protonen: r sei klein gegen die Abschneidelänge A^{-1} . Dann kann man in (12) nach Potenzen von $|k|r$ entwickeln:

$$1 + 4\pi\lambda a \sum_{n=1}^N \frac{n^2}{n^3 - (v^+)^3} \left(2 - \frac{1}{6} n^2 a^2 r^2 + \dots \right) = 0,$$

$$1 + 4\pi\lambda a \sum_{n=1}^N \frac{n^2}{n^3 - (v^-)^3} \left(0 + \frac{1}{6} n^2 a^2 r^2 + \dots \right) = 0.$$

Im Limes $r \rightarrow 0$ gehen die Wurzeln v^- offenbar in die ganzzahligen Werte über ($v_n^- \rightarrow n$), während man für v^+ dieselbe Gleichung erhält, wie wenn man mit einem einzigen Proton, aber mit dem doppelten Wert des Kopplungsparameters (2λ statt λ) gerechnet hätte. Den Grenzwert von E_P für

¹⁾ Dies gilt allgemein, wenn

$$\lambda > -\frac{1}{8\pi A},$$

insbesondere also auch, wenn $\lambda > 0$, wie oben angenommen wurde. Läßt man dagegen λ gegen $-\infty$ gehen, so treten sogar *negative* Wurzeln Ω^2 auf [je eine für jede Gleichung (10)], d. h. die Hamilton-Funktion ist nicht mehr positiv-definit, was aus bekannten Gründen auszuschließen ist. Um negative Eigenwerte Ω^2 auch für den Fall auszuschließen, daß beliebig viele Protonen vorhanden sind (z. B. am gleichen Ort; vgl. Abschn. 6), muß man $\lambda > 0$ wählen. — Critchfield (Phys. Rev. 59, 48, 1941) hat in der Elektronpaartheorie den Fall diskutiert, daß diskrete Eigenwerte (Elektronenniveaus) im Intervall $-\hbar\mu < E < +\hbar\mu$ auftreten. Hier in der skalaren Theorie verbietet sich also die analoge Möglichkeit ($0 < \Omega < \mu$) durch die Rücksicht auf den positiv-definiten Charakter der Hamilton-Funktion. — ²⁾ Hier wären strenggenommen die beiden höchsten Eigenwerte $\Omega^2 = \mu^2 + a^2 (v_N^\pm)^2$ auszuschließen, die sich bei starker werdender Kopplung ($\lambda \gtrsim A^{-1}$) vom quasi-kontinuierlichen Spektrum als diskrete Eigenwerte ablösen. Trotzdem ist auch für sie die Formel (13) näherungsweise richtig, wenn $A \gg \mu$ ist, nämlich in der Näherung, daß μ gegen A vernachlässigt wird. Wir verzichten darum in (13) auf eine Absonderung des Terms $n = N$.

$r = 0$ erhält man also aus der Selbstenergie eines einzigen Protons, wenn man in dieser λ durch 2λ ersetzt, wie man übrigens unmittelbar auch aus den Gleichungen (7) erkennen kann. Sind z Protonen vorhanden, so ist entsprechend λ durch $z\lambda$ zu ersetzen. In der Elektronenpaar-Theorie haben Wigner, Critchfield und Teller durch die Untersuchung dieses Grenzfalles $r = 0$ zeigen können, daß die Kräfte Sättigungscharakter haben, was darauf beruht, daß die Selbstenergie eines Protons näherungsweise linear vom Kopplungsparameter abhängt, wenn dieser genügend groß ist. Dasselbe kann man auch hier in der skalaren Paarthorie erreichen, z. B. indem man λ groß gegen die Abschneidelänge A^{-1} wählt. Wir gehen hierauf nicht ein, sondern wenden uns jetzt zur Berechnung der Kernkräfte (Zweikörperkräfte) in größeren Abständen, was namentlich im Hinblick auf eine Prüfung der Theorie an Hand der Streuversuche von Interesse ist.

7. Zu diesem Zwecke formen wir die Gleichung (12) wie folgt um:

$$\frac{1}{4\pi\lambda a} + N + v^2 \sum_{n=1}^N \frac{1}{n^2 - v^2} \pm \frac{1}{ar} \sum_{n=1}^N \frac{n \cdot \sin nar}{n^2 - v^2} = 0. \quad (14)$$

Um die hier auftretenden Summen nach n auszuwerten, definieren wir folgende Funktion $\varphi(\varrho)$: φ sei eine periodische Funktion von ϱ mit der Periode 2π , die im Intervall $0 \leq \varrho \leq 2\pi$ gleich $\cos v(\pi - \varrho)$ sei. Für diese Funktion findet man leicht die folgende Fourier-Reihe:

$$\begin{aligned} \varphi(\varrho) &= -\frac{v}{\pi} \sin v\pi \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{e^{in\varrho}}{n^2 - v^2} \\ &= -\frac{v}{\pi} \sin v\pi \left\{ -\frac{1}{v^2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\varrho}{n^2 - v^2} \right\}. \end{aligned}$$

Speziell für $\varrho = 0$ wird $\varphi(0) = \cos v\pi$; folglich:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 - v^2} = \frac{1}{2v^2} - \frac{\pi}{2v} \operatorname{ctg} v\pi. \quad (15)$$

Ferner erhält man für die Ableitung $\varphi'(\varrho)$ im Intervall $0 < \varrho < 2\pi$:

$$\varphi'(\varrho) = v \cdot \sin v(\pi - \varrho) = \frac{2v}{\pi} \sin v\pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \cdot \sin n\varrho}{n^2 - v^2};$$

also ist

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \cdot \sin nar}{n^2 - v^2} = \frac{\pi}{2} \frac{\sin v(\pi - ar)}{\sin v\pi} \quad \text{für } 0 < r < \frac{2\pi}{a}. \quad (16)$$

Die Intervalle $2\pi/a < r < 4\pi/a$, $4\pi/a < r < 6\pi/a$ usw., in denen sich die Funktion (16) periodisch wiederholt, haben physikalisch kein Interesse;

im folgenden soll immer $r < 2\pi/a$ gewählt sein. Für die endlichen Summen in (14) schreiben wir gemäß (15) und (16)

$$\sum_{n=1}^N \frac{1}{n^2 - \nu^2} = \frac{1}{2\nu^2} - \frac{\pi}{2\nu} \operatorname{ctg} \nu\pi - S_\nu,$$

$$\sum_{n=1}^N \frac{n \cdot \sin nar}{nar} = \frac{\pi}{2} \frac{\sin \nu(\pi - ar)}{\sin \nu\pi} - R_\nu,$$

wo die von $N+1$ bis ∞ laufenden Summen S_ν und R_ν durch Integrale nach n ersetzt werden dürfen, falls $\nu (< N)$ nicht sehr nahe bei N liegt und $ar \ll 1$ ist:

$$S_\nu = \sum_{n=N+1}^{\infty} \frac{1}{n^2 - \nu^2} \sim \int_N^{\infty} \frac{dn}{n^2 - \nu^2} = \frac{1}{2\nu} \log \frac{N+\nu}{N-\nu}, \quad (17)$$

$$R_\nu = \sum_{n=N+1}^{\infty} \frac{n \cdot \sin nar}{n^2 - \nu^2} \sim \int_N^{\infty} \frac{dn \cdot n \cdot \sin nar}{n^2 - \nu^2} = \frac{1}{1 - \left(\frac{\nu}{N}\right)^2} \frac{\cos Ar}{Ar} + \dots \quad (18)$$

[R_ν kann durch wiederholte partielle Integration in eine Reihe nach fallenden Potenzen von $(Nar) = (Ar)$ entwickelt werden; in (18) ist nur der erste Term dieser Entwicklung angeschrieben.] Setzen wir ferner zur Abkürzung

$$\frac{1}{4\pi\lambda a} + N - \nu^2 S_\nu = Z_\nu, \quad (19)$$

so besagt die Gleichung (14) — bei Vernachlässigung von $\frac{1}{2}$ gegen N —:

$$Z_\nu - \frac{\nu\pi}{2} \operatorname{ctg} \nu\pi \pm \frac{1}{ar} \left(\frac{\pi}{2} \frac{\sin \nu(\pi - ar)}{\sin \nu\pi} - R_\nu \right) = 0. \quad (20)$$

Für große Protonabstände ($r \rightarrow \infty$, genauer gesagt: $r \sim 2\pi/a$) ist der Term mit dem Doppelvorzeichen belanglos:

$$Z_\nu - \frac{\nu\pi}{2} \operatorname{ctg} \nu\pi = 0.$$

Diese Gleichung für ν ist identisch mit derjenigen, die man bei Anwesenheit nur eines Protons erhält; doch zählt jetzt jede Wurzel doppelt (Fälle a und b). Die Wurzeln dieser Gleichung schreiben wir:

$$\nu_n = n + \varepsilon_n, \quad \text{wo} \quad \begin{cases} 0 \leq \varepsilon_n < 1 & \text{für } 1 \leq n < N, \\ 0 \leq \varepsilon_n & \text{für } n = N. \end{cases} \quad (21)$$

Dann bestimmt sich ε_n für $n < N$ durch

$$\operatorname{tg} \varepsilon_n \pi = \frac{\pi n}{2Z_n}, \quad (22)$$

da hier rechterhand natürlich r durch n ersetzt werden kann. Hiermit ergibt sich die Selbstenergie der beiden weit voneinander entfernten Protonen nach (13) zu

$$E_{P\infty} = 2\hbar a^2 \sum_{n=1}^N \frac{n\varepsilon_n}{\sqrt{\mu^2 + a^2 n^2}} \quad (23)$$

Sie ist genau doppelt so groß wie die Selbstenergie eines einzigen Protons, in der jedes ε_n nur einmal statt zweimal auftritt. Zur Kontrolle wollen wir hier mit der Störungstheorie vergleichen: läßt man λ gegen Null gehen und behält man nur die Terme niederster Ordnung in λ bei, so wird nach (19) und (22) $Z_n = (4\pi\lambda a)^{-1}$ und $\varepsilon_n = n/2 Z_n = 2\pi\lambda a n$, folglich nach (23)

$$E_{P\infty} = 4\pi\hbar\lambda a^3 \sum_{n=1}^N \frac{n^2}{\sqrt{\mu^2 + a^2 n^2}} + \dots = 4\pi\hbar\lambda \int_0^A d|k| \frac{|k|^2}{\omega_k} + \dots; \quad (24)$$

dieser zu λ proportionale Term stimmt aber mit dem von r unabhängigen Diagonalelement der Störungsmatrix H' (2) für den Grundzustand des Vakuumfeldes überein [vgl. den Anhang, Gleichung (32)], wie verlangt werden muß.

Für kleinere Protonen-Abstände setzen wir

$$\nu_n^+ = n + \varepsilon_n + \delta_n^+, \quad \nu_n^- = n + \varepsilon_n + \delta_n^-, \quad (25)$$

so daß nach (13)

$$E_P = \hbar a^2 \sum_{n=1}^N \frac{n}{\sqrt{\mu^2 + a^2 n^2}} (2\varepsilon_n + \delta_n^+ + \delta_n^-)$$

und nach (5) und (23)

$$V(r) = \hbar a^2 \sum_{n=1}^N \frac{n}{\sqrt{\mu^2 + a^2 n^2}} (\delta_n^+ + \delta_n^-). \quad (26)$$

Zur Berechnung von δ_n^\pm multiplizieren wir die Gleichung (20) mit $2/\pi \cdot \sin \nu \pi$ und ersetzen überall außer in den Argumenten der trigonometrischen Funktionen ν durch n :

$$\frac{2}{\pi} \left(Z_n \mp \frac{R_n}{ar} \right) \sin \nu \pi - n \cos \nu \pi \pm \frac{1}{ar} \sin \nu (\pi - ar) = 0.$$

Hier setzen wir gemäß (25) $\nu = n + \varepsilon_n + \delta$ und entwickeln nach Potenzen von δ unter der noch zu prüfenden Annahme $|\delta| \ll 1$. Dabei vernachlässigen wir in den r -unabhängigen Termen $(2/\pi \cdot Z_n \sin \nu \pi - n \cos \nu \pi)$ dritte und höhere Potenzen von δ [die Koeffizienten von δ^0 und δ^2 verschwinden zufolge (22)]; dann können wir in den für $r = \infty$ verschwindenden Termen konsequenterweise schon δ^2 vernachlässigen. Ferner sei $a \ll 1/r$ gewählt,

so daß wir ar gegen 1 vernachlässigen können [ebenso $\varepsilon_n ar$, vgl. (21)]. Eine kurze Rechnung ergibt so für δ :

$$\delta_n^\pm = -\frac{1}{\pi} \frac{\pm \frac{1}{ar} \left\{ \sin(\varepsilon_n \pi - nar) - \frac{2R_n}{\pi} \sin \varepsilon_n \pi \right\}}{\frac{2Z_n}{\pi \cos \varepsilon_n \pi} \pm \frac{1}{ar} \left\{ \cos(\varepsilon_n \pi - nar) - \frac{2R_n}{\pi} \cos \varepsilon_n \pi \right\}}. \quad (27)$$

Die Größenordnung von $|\delta|$ ist hiernach $(Z_n ar)^{-1}$; sehen wir von den höchsten n -Werten ($n \simeq N$) ab, so ist also nach (19) und (17) (wegen $Na = A$)

$$|\delta| \sim \frac{1}{\frac{1}{4\pi\lambda} + A} \cdot \frac{1}{r}.$$

Damit $|\delta| \ll 1$ ist, was eine rasche Konvergenz der obigen Entwicklung nach δ garantiert, genügt es also, den Protonenabstand r groß gegen die kleinere der beiden Längen A^{-1} und λ (Abschneidelänge und Kopplungsparameter) zu wählen. Beschränkt man sich speziell auf den Fall $r \gg A^{-1}$ (Abschn. 8), so ist die Formel (27) bei beliebiger Kopplungsstärke anwendbar.

Wollte man den kleinen Term mit dem Doppelvorzeichen im Nenner von (27) vernachlässigen, so würde $\delta_n^- = -\delta_n^+$ und nach (26) $V = C$. Daher war es nötig, die Entwicklung nach δ so weit durchzuführen, wie es oben geschah. Berücksichtigt man den kleinen Term im Nenner in erster Näherung, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \delta_n^+ + \delta_n^- &= \frac{\pi}{2(Z_n ar)^2} \cos^2 \varepsilon_n \pi \cdot \left\{ \sin(\varepsilon_n \pi - nar) - \frac{2R_n}{\pi} \sin \varepsilon_n \pi \right\} \\ &\quad \cdot \left\{ \cos(\varepsilon_n \pi - nar) - \frac{2R_n}{\pi} \cos \varepsilon_n \pi \right\} \\ \text{oder} \\ \delta_n^+ + \delta_n^- &= \frac{\pi}{4(Z_n ar)^2} \cos^2 \varepsilon_n \pi \cdot \left\{ \sin(2\varepsilon_n \pi - 2nar) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{4R_n}{\pi} \sin(2\varepsilon_n \pi - nar) + \left(\frac{2R_n}{\pi}\right)^2 \sin 2\varepsilon_n \pi \right\}. \quad (28) \end{aligned}$$

Setzt man diesen Ausdruck, in dem R_n , Z_n und ε_n durch (17), (18), (19) und (22) bestimmt sind, in (26) ein, so kann man dort im Limes $a \rightarrow 0$ die Summation nach n durch eine Integration ersetzen und man gewinnt so eine Integraldarstellung für $V(r)$, welche die Abstandsabhängigkeit der Kernkräfte (außer für kleinste Abstände, s. o.) zu bestimmen gestattet.

Entwickelt man in dieser Integraldarstellung nach Potenzen des Kopplungsparameters λ , so beginnt die Entwicklung mit einem Term $\sim \lambda^2$. Dieser stimmt, wie im Anhang gezeigt ist, mit dem entsprechenden störungstheoretischen Näherungswert für V [vgl. (34)] überein. Diese Entwicklung ist aber, wie namentlich aus (19) hervorgeht, nur im Falle $\lambda \ll A^{-1}$ brauchbar.

8. Ohne den Wert von λ einzuschränken, wollen wir nun versuchen, ein qualitatives Bild des Potentialverlaufs im Gebiet $r \gg A^{-1}$ (Protonenabstand \gg Abschneidelänge) zu gewinnen. Dabei wollen wir nur einen Mittelwert von V über ein r -Intervall der Ordnung $2\pi/A$ betrachten: diese Mittelung eliminiert kurzperiodische Schwankungen der Potentialkurve, die lediglich durch unser spezielles Abschneideverfahren, nämlich durch die scharfe Abschneidung des Impulsspektrums bei $|k| = A$, bedingt sind und denen sicher keine physikalische Bedeutung zukommt.

Da R_n nach (18) die Größenordnung $(Ar)^{-1}$ hat, wird der erste Term in (28) der Hauptterm sein; wir vernachlässigen die beiden übrigen Terme vorbehaltlich einer späteren Abschätzung. Der Hauptterm liefert, in (26) eingesetzt, ein Fourier-Integral der Form

$$V(r) = \int_0^A d\kappa g(\kappa) \sin(2\kappa r - \alpha(\kappa))$$

($\kappa = na$). Für den gesuchten Mittelwert von V sind nur die Funktionswerte $g(\kappa)$ und $\alpha(\kappa)$ für $\kappa \ll A$, d. h. für $n \ll N$ wesentlich. Daher sind in (28) folgende Vereinfachungen erlaubt: In Z_n (19) kann nach (17) $n^2 S_n (\cong n^2/N)$ gegen die übrigen Terme vernachlässigt werden, d. h. $(Z_n a)$ ist ersetzbar durch

$$Z_0 a = \frac{1}{4\pi\lambda} + A.$$

Ferner ist für $n \ll N$ nach (22) $\varepsilon_n \ll 1$, so daß wir ε_n in (28) überhaupt vernachlässigen können [die Mitnahme linearer Terme in ε_n würde, wie man leicht sieht, höchstens Zusatzterme der relativen Ordnung $(Ar)^{-1}$ liefern]. Nach diesen Änderungen des Integranden können wir schließlich noch die Integrationsgrenze A ins Unendliche verlegen, wodurch nur die Effekte der scharfen Abschneidegrenze beseitigt werden. Man erhält so für das gemittelte Potential:

$$\bar{V}(r) \cong \frac{\pi}{8} \hbar \frac{1}{\left(\frac{1}{4\pi\lambda} + A\right)^2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \int_0^\infty d\kappa \frac{\cos 2\kappa r}{\sqrt{\mu^2 + \kappa^2}}.$$

Das hier stehende Integral ist eine Hankelsche Funktion $H_0^{(1)}$ mit rein imaginärem Argument:

$$\int_0^\infty d\kappa \frac{\cos 2\kappa r}{\sqrt{\mu^2 + \kappa^2}} = \frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}(2i\mu r).$$

und die Ableitung nach r führt auf die Funktion $H_1^{(1)}(2i\mu r)$ mit dem asymptotischen Verhalten:

$$H_1^{(1)}(2i\mu r) = \left\{ \begin{array}{ll} -\frac{1}{\pi\mu r} + \dots & \text{für } r \ll \mu^{-1}, \\ -\frac{e^{-2\mu r}}{\sqrt{\pi\mu r}} + \dots & \text{für } r \gg \mu^{-1}. \end{array} \right\} \quad (29)$$

Damit wird

$$\bar{V}(r) \cong \frac{\pi^3}{8} \frac{\hbar\mu}{\left(\frac{1}{4\pi\lambda} + A\right)^2} \frac{1}{r^3} H_1^{(1)}(2i\mu r). \quad (30)$$

Da für alle r -Werte ($\gg A^{-1}$)

$$\bar{V} < 0, \quad \frac{d\bar{V}}{dr} > 0,$$

stellt \bar{V} eine anziehende Kraft dar. Ihre „Reichweite“ ist nach (29) von der Größenordnung μ^{-1} .

Bei der Abschätzung der in (30) begangenen Fehler sind zunächst die Terme $\sim R_n$ und $\sim R_n^2$ in (28) zu berücksichtigen. Ferner ist auf den Summenterm $n = N$ in (26) zu achten; dieser entspricht nämlich zwei diskreten Eigenwerten Ω^2 , die außerhalb des kontinuierlichen Spektrums auf dessen kurzwelliger Seite liegen (vgl. Anm. 2, S. 284), und deren Beitrag zu \bar{V} — er ist nicht im obigen Fourier-Integral enthalten — am besten unmittelbar auf Grund der Gleichung (10) abzuschätzen ist. Man findet, daß alle diese Beiträge zu \bar{V} um einen Faktor der Ordnung $(Ar)^{-1}$ kleiner sind als der Ausdruck (30). Dies gilt allerdings streng genommen nur für das Gebiet „innerhalb der Reichweite“: $r \cong \mu^{-1}$; für $r \gg \mu^{-1}$, wo das Potential (30) quasi-exponentiell abfällt ($\sim e^{-2\mu r} \cdot r^{-5/2}$), nehmen nämlich die Zusatzterme nur wie r^{-4} ab. Denken wir also etwa an den Fall, daß μ^{-1} die Compton-Wellenlänge eines „Mesons“ bedeutet, so wäre zu erwarten, daß zu den Kräften mit der Reichweite $\sim 10^{-13}$ cm, die durch (30) dargestellt sind, noch weitere schwache Kräfte großer Reichweite hinzukommen. Der in (30) begangene Relativfehler ist also nur klein für

$$A^{-1} \ll r \cong \mu^{-1}.$$

Falls die Massen der Feldteilchen von der Größenordnung der Elektronenmasse sind, ist die Einschränkung $r \cong \mu^{-1}$ natürlich praktisch belanglos.

9. Die Abhängigkeit der Kernkräfte von den Werten des Kopplungsparameters λ und der Abschneidelänge A^{-1} wird in (30) durch den Faktor

$$\frac{1}{\left(\frac{1}{4\pi\lambda} + A\right)^2}$$

beschrieben. Für schwache Kopplung ($4\pi\lambda \ll A^{-1}$) ergibt sich

$$\bar{V}(r) = 2\pi^2 \hbar^2 \mu \frac{1}{r^2} H_1^{(1)}(2i\mu r), \quad (31)$$

im Einklang mit der zweiten Näherung der Störungstheorie (vgl. den Anhang). Läßt man aber die Kopplungsstärke bei festgehaltenem A anwachsen, so strebt das Potential (30) für $\lambda \simeq A^{-1}$ einem Sättigungswert zu; in diesem Falle ergibt also die Störungsmethode zwar die richtige r -Abhängigkeit des Potentials, aber einen zu hohen Wert für den konstanten Faktor. Bemerkenswert ist, daß das Potential (30) im Limes $A \rightarrow \infty$ verschwindet (für $r \neq 0$)¹⁾; dieser Limes entspricht der Rückkehr zum un- abgeschnittenen Impulsspektrum, d. h. zum strengen Nahewirkungsansatz.

Diese Ergebnisse stehen in einer gewissen Parallele zu den Aussagen, die man auf Grund der gleichen skalaren Paartheorie über die *Streuung* der ψ -Teilchen an einem ruhenden Proton erhält. Wie schon erwähnt wurde (Abschn. 1), kann man auch diese Streuung „exakt“ berechnen durch Untersuchung der den Eigenwerten Ω^2 zugeordneten Eigenfunktionen (wobei man nur ein einziges Proton als anwesend anzunehmen braucht). Da wir ein solches skalares Streuproblem schon in anderem Zusammenhang behandelt haben²⁾, gehen wir hier auf die Rechnung nicht ein, sondern geben nur das Resultat an. Für Feldteilchen, deren Impuls $|k|$ klein gegen $(4\pi\lambda)^{-1} + A$ ist, findet man den Streuquerschnitt

$$Q = \frac{\pi^2}{\left(\frac{1}{4\pi\lambda} + A\right)^2}.$$

Übereinstimmung mit der Störungstheorie, d. h. mit der Bornschen Näherung, besteht wiederum nur für $4\pi\lambda \ll A^{-1}$. Man sieht, daß die Abhängigkeit von λ und A in Q und \bar{V} durch denselben Faktor bestimmt ist. Insbesondere verschwindet auch die Streuung im Limes der strengen Nahewirkung ($A \rightarrow \infty$)³⁾. Dieser Parallelismus zwischen Streuquerschnitt und

¹⁾ Dasselbe gilt auch für das ungemittelte Potential (26), (28). —

²⁾ G. Wentzel, Helv. Phys. Acta 13, 269, 1940, § 7 [Gleichungen (75) u. ff.]. Dort handelt es sich zwar um eine etwas andere Hamilton-Funktion, doch kann der Gang der Rechnung im wesentlichen übernommen werden. —

³⁾ Für den Fall, daß an Stelle des oben verwendeten Abschneideverfahrens ein Proton-Formfaktor eingeführt wird (vgl. Anm. 1, S. 280), geht Q ebenfalls beim Grenzübergang zur normierten δ -Funktion gegen 0, wie am einfachsten aus den x -Raum-Eigenfunktionen [Schrödingergleichung mit abstoßendem Potential $\lambda' \cdot \delta(x - x_1)$] zu ersehen ist (vgl. G. Wentzel, Helv. Phys. Acta 14, 3, 1941, Anm. S. 19; der dort mit H_j^S bezeichnete Wechselwirkungsansatz entspricht unserem H'). Hierbei ist übrigens wiederum die Annahme $\lambda > 0$ wesentlich.

Stärke der Kernkräfte dürfte auch in anderen, nicht-skalaren Paartheorien mehr oder weniger ausgeprägt bestehen, da er offenbar im Wesen der Sache liegt. So wird vermutlich die Elektronpaar-Theorie mit denjenigen Wechselwirkungsansätzen, für welche die Elektronenstreuung im Limes der Nahewirkung verschwindet (vgl. Jauch, l. c.), auch im gleichen Limes verschwindende Kernkräfte liefern.

Anhang.

Berechnung des Potentials $V(r)$ nach der Störungsmethode.

Wir verwenden wie üblich die Matrixdarstellung, welche die Anzahlen der positiven und negativen Teilchen von gegebenem Impuls ($+k$ bzw. $-k$)

$$a_k^* a_k = N_k^+, \quad b_k^* b_k = N_k^-$$

diagonal macht¹⁾. In der Störungsfunktion

$$H' = \frac{2\lambda'}{G} \sum_{k,k'} q_k^* q_{k'} \cos(k-k') x_1$$

[vgl. (2) oder (6); G ist das Volumen des Periodizitätsbereichs im x -Raum] ist dann für q_k die Matrix

$$q_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} (a_k + b_k^*)$$

einzusetzen. Zu den Diagonalelementen von H' tragen nur die Summenterme $k = k'$ bei; speziell für den Grundzustand (alle $N_k^+, N_k^- = 0$) ergibt sich als Wert des Diagonalelements:

$$H'_0 = \frac{\lambda' \hbar}{G} \sum_k \frac{1}{\omega_k} = \lambda' \hbar \int dK \frac{1}{\omega_k} = 4\pi \lambda' \hbar \int_0^A dk \frac{|k|^2}{\omega_k}; \quad (32)$$

es ist von x_1 bzw. r unabhängig und stellt die Selbstenergie der beiden Protonen in erster Näherung dar [vgl. (24)]. Eine r -abhängige Energie erhält man also erst in zweiter Näherung. Um die Energiestörung zweiter Näherung für den Grundzustand zu berechnen, hat man die virtuellen Zwischenzustände in Betracht zu ziehen, die durch Paarerzeugung vom Grundzustand aus entstehen; die diesen Paar-Emissionen entsprechenden Matrixelemente von H' haben nach obigem die Werte:

$$H'_{kk'} = \frac{\lambda' \hbar \cos(k-k') x_1}{G \sqrt{\omega_k \omega_{k'}}}$$

¹⁾ Vgl. W. Pauli u. V. F. Weisskopf, l. c.

Nach bekannter Formel ist also die gesuchte Energie-Störung:

$$H_0'' = - \sum_{k, k'} \frac{|H_{kk'}'|^2}{\hbar (\omega_k + \omega_{k'})} = - \lambda^2 \hbar \int dK \int dK' \frac{\cos^2 (k - k') x_1}{\omega_k \omega_{k'} (\omega_k + \omega_{k'})}.$$

Setzt man hier $\cos^2 (k - k') x_1 = \frac{1}{2} [1 + \cos 2 (k - k') x_1]$, und integriert man über die Richtungen der Vektoren k und k' , so folgt ($2|x_1| = r$; für $|k|$ schreiben wir von jetzt an k):

$$H_0'' = - (4\pi\lambda)^2 \hbar \int_0^A dk \int_0^A dk' \frac{k^2 k'^2}{\omega_k \omega_{k'} (\omega_k + \omega_{k'})} \cdot \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sin kr}{kr} \cdot \frac{\sin k'r}{k'r} \right).$$

Nun stellt $H_0' + H_0''$ die früher mit E_P bezeichnete Protonenenergie in zweiter Näherung dar. Nach Gleichung (5) ist also in dieser Näherung:

$$V(r) = H_0' - H_0''(r=\infty) = - \frac{\hbar}{2} \left(\frac{4\pi\lambda}{r} \right)^2 \int_0^A dk \int_0^A dk' \frac{k k' \sin kr \sin k'r}{\omega_k \omega_{k'} (\omega_k + \omega_{k'})}. \quad (38)$$

Setzt man hier

$$\frac{1}{\omega_k \omega_{k'} (\omega_k + \omega_{k'})} = \left(\frac{1}{\omega_k} - \frac{1}{\omega_{k'}} \right) \frac{1}{(\omega_{k'} - \omega_k) (\omega_k + \omega_{k'})} = \left(\frac{1}{\omega_k} - \frac{1}{\omega_{k'}} \right) \cdot \frac{1}{k'^2 - k^2},$$

so folgt:

$$V(r) = - \hbar \left(\frac{4\pi\lambda}{r} \right)^2 \int_0^A dk \frac{k \sin kr}{\omega_k} \int_0^A dk' \frac{k' \sin k'r}{k'^2 - k^2},$$

wo im k' -Integral, dessen Integrand bei $k' = k$ singulär wird, der Hauptwert zu nehmen ist. Mit dieser Festsetzung ist aber

$$\int_0^\infty dk' \frac{k' \sin k'r}{k'^2 - k^2} = \frac{\pi}{2} \cos kr;$$

folglich:

$$V(r) = - \hbar \left(\frac{4\pi\lambda}{r} \right)^2 \int_0^A dk \frac{k \sin kr}{\sqrt{\mu^2 + k^2}} \left\{ \frac{\pi}{2} \cos kr - R_k \right\}, \quad (34)$$

wo R_k durch

$$R_k = \int_A^\infty dk' \frac{k' \sin k'r}{k'^2 - k^2}$$

definiert ist [vgl. (18)]. Man erkennt leicht, daß unsere „exakten“ Formeln (26), (28), wenn man in ihnen nach λ entwickelt und nur die niedersten Potenzen beibehält ($(Z_n a)^{-1} \rightarrow 4\pi\lambda$, $\varepsilon_n \rightarrow 0$), in (34) übergehen.

Läßt man in (34) A gegen ∞ gehen ($R_k \rightarrow 0$), so erhält man unmittelbar den Ausdruck (31). Für endliches A und $A r \gg 1$ ergeben sich Zusatzterme, die einfacher aus (33) statt aus (34) berechnet werden können. Läßt man Terme $\sim \cos A r$ oder $\sim \cos 2 A r$ im Sinne der in Abschn. 8 ausgeführten r -Mittelung fort, so lautet das Ergebnis:

$$\bar{V}(r) = 2\pi^4 \hbar \lambda^2 \left\{ \mu \frac{1}{r^2} H_1^{(1)}(2 i \mu r) - \frac{1}{\pi^2} \frac{A^2}{\omega_A^3} \frac{1}{r^4} \right\}.$$

Der Zusatzterm $\text{const} \cdot r^{-4}$ gibt ein Beispiel für die in Abschn. 8 erwähnten „Kräfte großer Reichweite“. Im Gebiet $A^{-1} \ll r \lesssim \mu^{-1}$ stellt er nur eine kleine Korrektur der relativen Ordnung $(A r)^{-1}$ dar, so daß man dort auf (31) zurückkommt.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität, August 1941.

Zur Theorie der Feinstruktur des Wasserstoffs.

Von A. Sommerfeld.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. September 1941.)

1. Einleitung und Inhaltsübersicht.

Von der experimentellen Prüfung der Feinstrukturformel habe ich in meinem Buche¹⁾ gesagt, daß die Akten hierüber immer noch nicht geschlossen seien. Während seit Erscheinen der Diracschen Theorie über die Zahl der Wasserstoff-Energie-Niveaus und ihre Quantenbezeichnung kaum mehr ein Zweifel bestehen konnte, schienen sorgsame photometrische Aufnahmen des Feinstrukturbildes, besonders von Seiten amerikanischer Forscher, kleine Abweichungen von der Theorie zu ergeben. „Die Frage, um die es sich dabei letzten Endes handelt, ist die, ob neben der Coulomb-Kraft noch Wechselwirkungen zwischen Proton und Elektron eingehen von der Art, wie sie in der Kernphysik zu betrachten sind.“

Am Ende meines Buches S. 820 ist auf einen Vorschlag von Pasternack²⁾ hingewiesen, das theoretische Schema dem beobachteten Feinstrukturbild dadurch anzugleichen, daß lediglich der 2S-Term ein wenig nach höheren Energien verschoben wird. Ich habe diesen Vorschlag zunächst vom Standpunkte der *Schrödinger-Gleichung* aus diskutiert³⁾. Das Feld der Kernkräfte wurde dabei als *unendlich steiler Potentialwall* idealisiert, was in der unrelativistischen Theorie gestattet ist. Es wurde demgemäß in Kernnähe die „künstliche Randbedingung“

$$\psi = 0 \quad \text{für} \quad r = r_q = \frac{r_0}{q} \quad (1)$$

eingeführt. Hier bedeutet

$$r_0 = \frac{e^2}{m c^2} \quad (2)$$

den sogenannten Elektronenradius, q eine verfügbare Zahl, die die Reichweite der Kernkräfte schematisiert. Das Ergebnis war, daß die Feinstruktur *äußerst empfindlich* gegen den durch die Bedingung (1) bewirkten Eingriff erscheint, daß man nämlich, um die Pasternacksche Verschiebung des 2S-Terms zu erklären, q *sehr groß* wählen, die Reichweite der Kernkräfte also auf einen *kleinen Bruchteil des Elektronenradius* einschränken müßte.

Es wurde aber schon in der genannten Note S. 422 betont, daß das Problem nicht vor das Forum der Schrödinger-, sondern vor das der Dirac-

¹⁾ Atombau und Spektrallinien, Bd. II, Braunschweig 1939, S. 280. Im folgenden werden Hinweise auf diesen Band durch II, S. ... abgekürzt. --

²⁾ S. Pasternack, Phys. Rev. **54**, 1113, 1939; vgl. auch **55**, 421, 1939. --

³⁾ Naturwissensch. 1940, S. 417. Im folgenden zitiert als Nat. 1940, S. ...

Gleichung gehört, weil die Schrödinger-Gleichung nur im Limes $\alpha \rightarrow 0$ gilt. In der Dirac-Theorie ist aber — nach den Erfahrungen beim Kleinschen Paradoxon, vgl. II, S. 323 — die Idealisierung der Kernkräfte durch einen unendlich steilen Potentialwall unzulässig; hier muß vielmehr für einen stetigen Anschluß des äußeren an das innere Potentialfeld gesorgt werden. Die dann sich ergebenden Resultate, die den vorgenannten zum Teil entgegengesetzt sind, habe ich in einer zweiten Note¹⁾ kurz zusammengestellt. Ihrem Beweise dient die gegenwärtige Arbeit.

Zu dem Ende werden in Abschn. 2 die jetzt in Betracht kommenden Diracschen Eigenfunktionen entwickelt. Es sind dies solche Lösungen der Dirac-Gleichung im Coulomb-Felde, die für $r = \infty$ verschwinden und für $r = 0$, entgegen der Formulierung des gewöhnlichen Kepler-Problems, in ihrer Singularität nicht beschränkt sind. Diese Lösungen gelten aber nur außerhalb der Reichweite der Kernkräfte, also für $r > r_q$, wobei r_q wie in (1) definiert werden möge. Für $r < r_q$ haben wir statt des anziehenden Coulomb-Feldes das abstoßende Feld der Kernkräfte. Wir setzen dieses in Abschn. 3 ebenfalls als Coulomb-Feld an, aber von der beliebigen abstoßenden Kernladungszahl Z . Zwischen den radialen Eigenfunktionen \bar{R}_1, \bar{R}_2 des inneren und denen R_1, R_2 des äußeren Coulomb-Feldes gelten an der Übergangsstelle $r = r_q$ die Bedingungen $\bar{R}_1 = R_1, \bar{R}_2 = R_2$, die sich bei nicht-normierten R auf die Proportion

$$\bar{R}_1 : \bar{R}_2 = R_1 : R_2$$

zusammenziehen.

Ihre Diskussion ist für die S -Terme und die mit ihnen im ungestörten Kepler-Problem zusammenfallenden $P_{1/2}$ -Terme gesondert durchzuführen. Sie liefert in Abschn. 4 für die S -Terme eine praktisch vollkommene *Unempfindlichkeit* der Feinstruktur gegenüber dem Kernfeld. Die Änderung Δn der Hauptquantenzahl n , als Maß der durch das Kernfeld abgeänderten Termelage, wird nämlich für alle mäßigen Werte von Z proportional mit α^4 , während sie bei der früheren Rechnung mit unendlich steilem Potentialwall proportional mit α^2 war, vgl. unten Anhang A. Die durch α^4 gegebenen Termänderungen sind aber so geringfügig, daß sie sich der Beobachtung entziehen würden. Für die $P_{1/2}$ -Terme ergibt sich sogar, vgl. Anhang C, nur eine Proportionalität mit α^6 . Die hiernach als Folge eines Kernfeldes zu erwartende Trennung der $P_{1/2}$ - von den S -Termen entzieht sich offenbar der Beobachtung.

¹⁾ Naturwissensch. 1941, S. 286. Zu denselben Resultaten kommt B. Kahn, Physica 8, 58, 1941.

Es muß aber betont werden, daß sich die Proportionalität mit α^4 bei den S -Termen nicht nur aus der Dirac-Gleichung, sondern auch aus der Schrödinger-Gleichung ergibt, wenn man auch hier mit einem *stetig verlaufenden Potential* rechnet; vgl. ebenfalls Anhang A. Der Gegensatz lautet also nicht: *Dirac* und *Schrödinger*, sondern vielmehr: *Stetiger* und *unstetiger Potentialverlauf*. (Die $P_{1/2}$ -Terme sind der Schrödinger-Theorie natürlich unzugänglich.)

Eine wohlbekannte Störungsrechnung, die hier etwas verallgemeinert wird, vgl. Anhang B, führt zu demselben Ergebnis, nämlich zur Unempfindlichkeit der S -Terme gegenüber Kernfeldern. Wir möchten nach alledem vermuten, daß die beobachteten Feinstruktur-Anomalien noch nicht gesichert sind. Neue Beobachtungen nach verbesserter Methode (Atomstrahlen!) werden hoffentlich bald darüber Aufschluß geben¹⁾.

2. Die verallgemeinerten Eigenfunktionen des Kepler-Problems.

Wir interessieren uns nur für die S - und $P_{1/2}$ -Terme, da die für $r = 0$ ohnehin verschwindenden $P_{3/2}$ -, $D_{3/2}$ -, $D_{5/2}$ -... Terme — wie in der zit. Note Nat. 1940, S. 421 für den Schrödinger-Fall ausgeführt — gegen das Kernfeld sicher unempfindlich sind. Von den S -Termen kann überdies der 1 S -Term außer Betracht bleiben, da er nur in der Lyman-, nicht aber in der Balmer-Serie vorkommt; wir werden auf diesen Term im Anhang C zurückkommen.

Die radialen Eigenfunktionen R_1, R_2 der S -Terme sind im Äußeren des Kerns, also für $r > r_a$, wie beim gewöhnlichen Kepler-Problem, in der Form II, S. 286, Gleichung (21), (21a) anzusetzen:

$$\left. \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \right\} = e^{-\varrho/2} \varrho^{-1+m} \begin{Bmatrix} P_1(\varrho) \\ P_2(\varrho) \end{Bmatrix}, \quad \varrho = \frac{2r}{\hbar c} \sqrt{E_0^2 - E^2}. \quad (3)$$

Wegen des Anschlusses an Whittaker und Watson, s. u., haben wir hier die Abkürzung eingeführt:

$$m = \sqrt{1 - \alpha^2}; \quad (4)$$

die Wurzel ist positiv gemeint. E_0 ist die Ruheenergie des Elektrons, E der Energie-Eigenwert unseres Problems. Wir setzen ihn in der gewohnten Form an

$$E = E_0 \left(1 + \frac{\alpha^2}{(n_r + m)^2} \right)^{-1/2} \quad (5)$$

¹⁾ Auf Grund einer eingehenden Analyse von H_α und D_α mit dem Stufengitter sagen J. W. Drinkwater, Sir Owen Richardson u. H. E. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) 174, 164, 1940: „Es besteht bisher keine Sicherheit, daß die Feinstruktur wesentlich von den Werten abweiche, die man aus der Dirac-Gleichung berechnet.“

und nennen n_r „radiale Quantenzahl“. Diese ist beim gewöhnlichen Kepler-Problem eine ganze positive Zahl (Polynom-Methode); in unserem Falle sehen wir n_r als unganze verfügbare Zahl an. Zugleich mit n_r wird dann auch E eine verfügbare Größe und die Feinstrukturformel (5) eine reine Definitionsgleichung. Durch Umkehr von (5) ergibt sich [vgl. auch II, S. 289, Gleichung (28b)]

$$n_r = -m + \alpha \frac{1 - \varepsilon^2}{2\varepsilon} \quad (6)$$

mit der Abkürzung aus II, S. 278, Gleichung (43)

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{E_0 - E}{E_0 + E}}. \quad (7)$$

Gleichung (6) dient uns weiterhin als analytische Definition des jetzigen unganzen n_r :

Natürlich liegt E bei unserem modifizierten Kepler-Problem nahe dem Eigenwert des gewöhnlichen Kepler-Problems und daher auch n_r nahe einer ganzen Zahl g_r . Wir setzen daher

$$n_r = g_r + \Delta n. \quad (8)$$

Die Bezeichnung Δn möge darauf hinweisen, daß Δn wegen $n = n_r + 1$ zugleich die Abweichung der Hauptquantenzahl n von der Ganzzahligkeit bedeutet.

Die P in (3) sind nach II, Gleichung (30) und (29), S. 290 und 289 folgendermaßen durch konfluente hypergeometrische Funktionen dargestellt:

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{2\varepsilon} (Q_1 - Q_2), & P_2 &= \frac{1}{2} (Q_1 + Q_2), \\ Q_1 &= 2\varepsilon F(-n_r + 1, 2m + 1, \varrho), \\ Q_2 &= 2\varepsilon A F(-n_r, 2m + 1, \varrho). \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

A ist eine noch zu besprechende Konstante. Diese Darstellung gründet sich allein auf die Differentialgleichungen, ist also von den vorzuschreibenden Grenzbedingungen unabhängig und in unserem Falle ebenso gültig wie beim gewöhnlichen Kepler-Problem.

Während bei ganzem $n_r = g_r$ die Bedingung im Unendlichen ($R_1 = R_2 = 0$) von selbst erfüllt ist, müssen wir ihr bei unganzen n_r durch Wahl der richtigen konfluent-hypergeometrischen Partikularlösungen Rechnung tragen. Wir bezeichnen dieselbe im Anschluß an II, S. 796 mit G , ersetzen also in (9) die F durch dieses G , um das Symbol F für die in der üblichen Weise gebildeten, nach Potenzen von ϱ fortschreitenden, aber jetzt nicht abbrechenden Reihen frei zu behalten. Nach Whittaker und

Watson wird das für $\varrho = \infty$ verschwindende G in der Umgebung von $\varrho = 0$ (sowie für alle endlichen ϱ) dargestellt durch¹⁾

$$G = \varrho^{-2m} \frac{\Gamma(2m)}{\Gamma(-n_r)} F(-2m - n_r, -2m + 1, \varrho) + \\ + \frac{\Gamma(-2m)}{\Gamma(-n_r - 2m)} F(-n_r, 2m + 1, \varrho). \quad (10)$$

Dieses G entspricht dem nach der dritten Zeile von (9) zu Q_2 gehörenden F ; das zu Q_1 gehörende entsteht daraus, vgl. die zweite Zeile von (9), durch Vertauschung von $-n_r$ mit $-n_r + 1$. Wir wollen die dadurch aus (10) entstehende Gleichung mit (10a) bezeichnen.

Wir müssen noch den in Q_2 vorkommenden Faktor A , vgl. (9), bestimmen. In II, S. 289 geschah dies durch Einsetzen von Q_1 und Q_2 in die simultanen Differentialgleichungen (26) von S. 288 und Übergang zu $\varrho = 0$. Dasselbe Verfahren führt auch jetzt zum Ziel, wobei aber jetzt die Q mit den G zu bilden sind und es nur je auf das erste Glied von (10) und (10a) ankommt, da das zweite im Verhältnis zu diesem für $\varrho = 0$ verschwindet. Wir berechnen so aus der ersten (oder etwas weniger bequem aus der zweiten) der zitierten Gleichungen (26) mit Rücksicht auf die obige Definition von n_r in (6)

$$A = \frac{1}{1 - \alpha \frac{1 + \varepsilon^2}{2\varepsilon}}. \quad (11)$$

Alles Vorhergehende zusammenfassend, erhalten wir aus (8) nach einfachen F -Umformungen:

$$\left. \begin{matrix} R_1 \\ R_2/\varepsilon \end{matrix} \right\} = e^{-\varrho/2} \varrho^{-1-m} \frac{\Gamma(2m)}{\Gamma(-n_r+1)} \left\{ F(-2m - n_r + 1, -2m + 1, \varrho) \pm \right. \\ \pm \frac{n_r}{1 - \alpha \frac{1 + \varepsilon^2}{2\varepsilon}} F(-2m - n_r, -2m + 1, \varrho) \left. \right\} + \\ + e^{-\varrho/2} \varrho^{-1+m} \frac{\Gamma(-2m)}{\Gamma(-n_r+1-2m)} \left\{ F(-n_r + 1, 2m + 1, \varrho) \pm \right. \\ \pm \frac{n_r + 2m}{1 - \alpha \frac{1 + \varepsilon^2}{2\varepsilon}} F(-n_r, 2m + 1, \varrho) \left. \right\}. \quad (12)$$

Dabei bezieht sich das obere Vorzeichen auf R_1 , das untere auf R_2 .

¹⁾ Modern-Analysis, 4. Aufl., Cambridge 1927. Die Gleichung (10) des Textes folgt aus W. W. Nr. 16. 41 zusammen mit den Definitionsgleichungen der $M_{k,m}$ und $M_{k,-m}$ in Nr. 16. 1, die wir in Gleichung (10) in die Schreibweise der F übertragen haben. Die W. W.-schen Funktionen $W_{k,m}$, $W_{k,-m}$ stimmen bis auf Faktoren überein mit den Funktionen G_1, G_2 in II, S. 796, Gleichung (9), wie aus den asymptotischen Darstellungen II, S. 796, Gleichung (10) und (11) und den Gleichungen von W. W. in Nr. 16. 3 und 16. 31 hervorgeht, bei gehöriger Berücksichtigung der verschiedenen Bezeichnungen.

Wir wollen zunächst die hier auftretenden Γ -Quotienten näher untersuchen, wobei zu beachten ist, daß m wegen (4) und n_r wegen (8) nahezu ganze Zahlen sind, daß es sich also im allgemeinen um Γ -Funktionen mit negativem, nahezu ganzem Argument handelt; eine Ausnahme macht der Zähler $\Gamma(2m) \sim \Gamma(2 - \alpha^2) \sim 1$ [ebenso der Nenner $\Gamma(-n_r + 1)$ für $g_r = 0$, also für den 1. S-Term, den wir aber hier nicht berücksichtigen wollten]. Auf Grund der allgemeinen Formel ($g = \text{ganz}, \beta \ll 1$)

$$\Gamma(-g + \beta) = \frac{1}{\beta} \frac{(-1)^g}{g!}$$

findet man:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Gamma(2m)}{\Gamma(-n_r + 1)} &= (-1)^{n-1} (n-2)! \Delta n, \\ \frac{\Gamma(-2m)}{\Gamma(-n_r + 1 - 2m)} &= \frac{1}{2} (-1)^n n! \left(1 - \frac{\Delta n}{\alpha^2}\right). \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Sodann erinnern wir an die Definition von ε in (7), in welche wir E aus (5) eintragen, aber natürlich mit unganzem $n_r = n - 1 + \Delta n$. Man berechnet dann leicht in erster Näherung¹⁾:

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{2n}, \quad 1 - \alpha \frac{1 + \varepsilon^2}{2\varepsilon} = 1 - n. \quad (14)$$

Somit

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_r}{1 - \alpha \frac{1 + \varepsilon^2}{2\varepsilon}} &= -1, \\ \frac{n_r + 2m}{1 - \alpha \frac{1 + \varepsilon^2}{2\varepsilon}} &= -\frac{n+1}{n-1}. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Wir gehen zur q -Abhängigkeit der Formeln (12) über, wobei wir uns speziell für q -Werte interessieren, die klein von der Ordnung α^2 sind. Wenn wir Glieder mit α^2 und $\alpha^2 \log \alpha$ vernachlässigen, dürfen wir setzen:

$$\varepsilon^{-q/2} = 1, \quad q^{-1+m} = 1, \quad q^{-1-m} = q^{-2}. \quad (16)$$

Ferner dürfen wir die F in der zweiten $\{ \}$ von (12) durch 1 ersetzen, nicht aber in der ersten. Denn diese ist mit dem Faktor $q^{-2} \Delta n$ multipliziert, dessen Größe es noch festzustellen gilt. Wir müssen hier vielmehr in der Entwicklung der F -Funktionen noch die Glieder mit q^2 mitnehmen, weil diese den kleinen Nenner

$$-2m + 2 \sim \alpha^2$$

¹⁾ In zweiter Näherung ist

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{2n} \left(1 + \alpha^2 \frac{2n-1}{4n^2} \right).$$

enthalten und daher von derselben Ordnung wie die Glieder mit ϱ werden. Die betreffenden Formeln der F sind hiernach die folgenden, wenn wir noch n_r durch $n - 1$ ersetzen:

$$\left. \begin{aligned} F(-2m - n_r + 1, -2m + 1, \varrho) &= 1 + n\varrho - \frac{n(n-1)}{2} \frac{\varrho^2}{\alpha^2}, \\ F(-2m - n_r, -2m + 1, \varrho) &= 1 + (n+1)\varrho - \frac{n(n+1)}{2} \frac{\varrho^2}{\alpha^2}, \\ F(-n_r + 1, 2m + 1, \varrho) &= F(-n_r, 2m + 1, \varrho) = 1. \end{aligned} \right\} (17)$$

Eintragen von (13) bis (17) in (12) liefert die folgende definitive Darstellung der radialen Eigenfunktionen für $n > 1$ und für ϱ -Werte der Ordnung α^2 :

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= (-1)^n (n-2)! \left\{ \frac{\Delta n}{\varrho} - n \right\}, \\ R_2 &= \frac{\alpha}{n\varrho} (-1)^{n-1} (n-2)! \left\{ \frac{\Delta n}{\varrho} + \left(n + \frac{1}{2}\right) \Delta n - \frac{n^2}{2} \varrho \right\}. \end{aligned} \right\} (18)$$

3. Über die am Kern vorzuschreibenden Randbedingungen.

Wie in der Einleitung bemerkt, nehmen wir an, daß für $r > r_q$ die Coulombsche Anziehung der Kernladung 1 herrsche und daß für $r < r_q$ ein Kernfeld von *abstoßendem* Charakter einsetze, das wir, lediglich aus Gründen der analytischen Bequemlichkeit, ebenfalls als Coulomb-Feld, aber mit der beliebigen Kernladung Z wählen wollen. Die beiden zugehörigen Potentiale sollen für $r = r_q$ stetig aneinanderschließen. Mit dieser Zusatzforderung tragen wir dem Umstande Rechnung, daß ein unendlich steiler Potentialanstieg in der Dirac-Theorie auszuschließen ist, vgl. II, S. 329. Wir setzen hiernach an:

$$r > r_q: V = -\frac{e^2}{r}, \quad (19a)$$

$$r < r_q: V = +\frac{Ze^2}{r} - V_0, \quad V_0 = \frac{(Z+1)e^2}{r_q}. \quad (19b)$$

Dabei können wir durch Wahl von Z dem Kernpotential an der Stelle $r = r_q$ jede gewünschte Steilheit des Anstiegs geben, vgl. Fig. 1.

Insbesondere haben wir für $Z = 0$ den oft benutzten Ansatz eines „Potentialtopfes“ mit horizontalem Boden, auch „Kastenpotential“ genannt. Die Annahme des Coulomb-Feldes im Kerninneren ist natürlich physikalisch willkürlich, aber, worauf es uns hier ankommt, mathematisch zulässig. Auch die Wahl eines ganzen Z in Fig. 1 ist willkürlich, aber zulässig.

Wir nennen die radialen Lösungen der Dirac-Gleichung beim Potential (19b) \bar{R}_1, \bar{R}_2 , unsere bisherigen Lösungen beim Potential (19a) mögen weiter R_1, R_2 heißen. Die Grenzbedingungen sind dann

$$r = r_q: \bar{R}_1 = R_1, \quad \bar{R}_2 = R_2; \quad (20)$$

dies unter der Voraussetzung, daß die R, \bar{R} bereits richtig gegeneinander normiert sind. Da wir aber im folgenden für die R die noch nicht normierten Lösungen (18) benutzen und entsprechend bei den \bar{R} verfahren wollen, so müssen wir in (20) die links und rechts hinzuzudenkenden unbekannten Normierungsfaktoren durch Quotientenbildung eliminieren und statt (20) schreiben¹⁾:

$$r = r_q: \frac{\bar{R}_2}{\bar{R}_1} = \frac{R_2}{R_1}. \quad (20a)$$

Fig. 1. Anziehendes Coulomb-Feld der Kernladung 1 für $r > r_q$, abstoßendes Coulomb-Feld der Kernladung $Z = 0, 1, 2, \dots \infty$ für $r < r_q$ mit stetigem Anschluß bei $r = r_q$.

Der analytische Ansatz für \bar{R}_1, \bar{R}_2 ist demjenigen beim gewöhnlichen Kepler-Problem in Gleichung (3) nachzubilden, da ja \bar{R}_1, \bar{R}_2 ebenso wie die Eigenfunktion beim gewöhnlichen Kepler-Problem für $r = 0$ endlich (bzw. nicht zu stark unendlich) sein sollen. Wir beachten dabei, daß es in den radialen Dirac-Gleichungen nur auf die Verbindung $E - V$ ankommt, die nach (19b) für $r < r_q$ lautet:

$$E + V_0 - \frac{Ze^2}{r}$$

und schließen daraus, daß wir in den Formeln des gewöhnlichen Kepler-Problems zu ersetzen haben E durch $E + V_0$ und α durch $-\alpha Z$.

Die früheren Größen m, ε, ϱ gehen dabei über in

$$\bar{m} = \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}, \quad \bar{\varepsilon} = \sqrt{\frac{E_0 - E - V_0}{E_0 + E + V_0}}, \quad (21)$$

$$\bar{\varrho} = \frac{2r}{\hbar c} \sqrt{E_0^2 - (E + V_0)^2}. \quad (22)$$

Indem wir näherungsweise E durch E_0 ersetzen und für V_0 den Wert (19b) substituieren, erhalten wir

$$\bar{\varrho} = 2i\alpha(Z+1)p\frac{r}{r_q}, \quad p = \sqrt{1 + \frac{2}{q(Z+1)}}, \quad (22a)$$

¹⁾ Ähnlich bei J. M. Jauch, Helv. Phys. Acta 13, 451, Gleichung (9)

also für den Grenzpunkt $r = r_q$

$$\bar{\rho}_q = 2 i \alpha (Z + 1) p. \quad (22b)$$

Die entsprechend genäherte Ausrechnung von $\bar{\varepsilon}$ in (21) liefert

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{p}. \quad (23)$$

Aus Gleichung (6) erhalten wir daraufhin

$$\bar{n}_r = -\bar{m} - \alpha Z \frac{p^2 + 1}{2 i p}; \quad (23a)$$

die Größe A , die beim gewöhnlichen Kepler-Problem durch II, S. 289, Gleichung (28a) gegeben ist, geht bis auf höhere Potenzen von α über in

$$\bar{A} = -1 - i \alpha Z p. \quad (24)$$

Aus II, S. 289, 290, Gleichung (29) und (30) folgt jetzt

$$\left. \begin{aligned} Q_1 + Q_2 &= -\frac{2 \varepsilon i \alpha p}{3} (Z - 2) + \dots, Q_1 - Q_2 = 4 \varepsilon + \dots, \\ \frac{\bar{P}_2}{\bar{P}_1} &= \frac{\alpha}{6} (Z - 2). \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Dies ist nach (3) zugleich das Verhältnis von \bar{R}_2 zu \bar{R}_1 für $r = r_q$. (20a) geht daher über in

$$\frac{\alpha}{6} (Z - 2) R_1 = R_2. \quad (26)$$

Damit haben wir die gesuchte Grenzbedingung gefunden. Wenn sie erfüllt ist, läßt sich aus (20) das Verhältnis der links und rechts hinzutretenden Normierungsfaktoren berechnen; diese Faktoren selbst ergeben sich aus der Normierung des vollständigen Eigenfunktionspaares R_1, \bar{R}_1 und R_2, \bar{R}_2 .

4. Diskussion der Grenzbedingung.

In Abschn. 2 hatten wir die Lösung unseres Kepler-Problems für den vom Kernfeld unbeeinflussten Außenraum in der Skala der ρ entwickelt. Sie enthält einen unbestimmten Parameter, die Energie E oder die damit äquivalente unganze Hauptquantenzahl $n + \Delta n$. Abschn. 3 führte zur Grenzbedingung (26), die zur Festlegung dieses Parameters dienen wird. Es ist befriedigend, daß in dieser Bedingung die Skala der $\bar{\rho}$, die wir für das Innere des Kerns, nämlich für $r < r_q$ benötigten, nicht mehr vorkommt, und daß lediglich die Zahl Z an die im Kerninnern angenommenen Verhältnisse erinnert. Daß wir eine Grenzbedingung zwischen R_1 und R_2 und nicht etwa zwei gesonderte Bedingungen für R_1 und R_2 gefunden haben, entspricht offenbar dem Charakter der Dirac-Gleichungen (zwei Gleichungen erster Ordnung zwischen R_1 und R_2); zwei Grenzbedingungen wären mit diesem Charakter unvereinbar.

Aus der Definition (3) von q und den Definitionen (2), (1), (5) von r_0 , r_α , E folgt für den Grenzpunkt $q = q_\alpha$ bei Vernachlässigung höherer Potenzen von α^2

$$q_\alpha = \frac{2}{n} \frac{\alpha^2}{q}. \quad (27)$$

Wir tragen jetzt die Ausdrücke (18) für R_1 und R_2 in die Grenzbedingung (26) ein und erhalten nach Fortheben gemeinsamer Faktoren

$$\frac{Z-2}{6} \left\{ \frac{\Delta n}{q} - n \right\} = -\frac{1}{nq} \left\{ \frac{\Delta n}{q} + \left(n + \frac{1}{2} \right) \Delta n - \frac{n^2}{2} q \right\}, \quad (28)$$

also, nach Δn geordnet:

$$\frac{\Delta n}{q^2} \left\{ 1 + \left(n + \frac{1}{2} \right) q + \frac{n}{6} (Z-2) q \right\} = \frac{n^2}{6} (Z+1). \quad (29)$$

Dies liefert für $q = q_\alpha$ nach (27) bei Unterdrückung höherer Glieder in α :

$$\Delta n = \frac{2}{3} \frac{\alpha^4}{q^2} (Z+1). \quad (30)$$

Im Gegensatz zu der früheren Behandlung nach Schrödinger, vgl. auch Anhang A, ist die Änderung der Hauptquantenzahl jetzt nur *von der Ordnung* α^4 . Der Faktor $Z+1$ in (28) weist darauf, daß für $Z = -1$ (ungestörte Fortsetzung des äußeren anziehenden Coulomb-Feldes ins Kerninnere) Δn sogar verschwindet, wie es sein muß¹⁾.

Unser Resultat (28) stimmt im Falle des „Potentialtopfes“, $Z = 0$, überein mit einer Näherungsrechnung von Racah, vgl. Anhang B.

Die zu (30) gehörende Wellenzahländerung des Energieniveaus ist bei mäßigem Z und bei annehmbarer Größe von q sicher unbeobachtbar. Wir haben nämlich mit Rücksicht auf (5), wenn wir dort n_r um Δn variieren,

$$\Delta E = \frac{E_0 \alpha^2}{n^3} \Delta n. \quad (30a)$$

Daraus folgt als Termänderung

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{2R}{n^3} \Delta n; \quad (30b)$$

hier ist

$$R = \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 E_0}{h} \quad (30c)$$

die Rydberg-Konstante in cm^{-1} . Aus (30) und (30b) ergibt sich

$$\Delta \nu = \frac{4R\alpha^4}{3n^3q^2} (Z+1). \quad (31)$$

Setzen wir hier

$$R = 1,1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}, \quad \alpha^2 = 5,8 \cdot 10^6, \quad R\alpha^2 \sim 6 \text{ cm}^{-1},$$

¹⁾ Allerdings ist der Übergang zu $Z = -1$ eine unerlaubte Extrapolation. weil die Näherung, die von (21), (22) zu (22a, b, c) führte, nur unter der Voraussetzung $Z+1 \gg \alpha^2$ gilt. Die genauere Rechnung führt aber natürlich zu demselben Resultat: $\Delta n = 0$ für $Z = -1$.

so wird mit $n = 2$ (2 S-Term)

$$\Delta\nu \sim \frac{\alpha^2}{q^3} (Z + 1) \text{ cm}^{-1}. \quad (31a)$$

Auf Grund des Pasternackschen Vorschlages $\Delta\nu = 0,03 \text{ cm}^{-1}$ würde, wenn wir etwa $Z = 2$ wählen, für q folgen:

$$q = 10\alpha = \frac{1}{13,7}.$$

Dies aber würde bedeuten, daß die Kernkräfte bis zum annähernd 14fachen des Elektronenradius reichen sollten, wovon keine Rede sein kann.

Wir kommen also zu dem schon in der Einleitung hervorgehobenen Ergebnis: *Die aus amerikanischen Beobachtungen gefolgerten Feinstruktur-anomalien sind mit der Diracschen Theorie des Elektrons unvereinbar.*

Meine Behandlung dieses Problems wurde durch eine Korrespondenz mit Herrn H. Kopfermann in einigen wichtigen Punkten gefördert.

Anhang A. Nicht-relativistische Berechnung der Termverschiebung.

Die Schrödingersche Eigenfunktion des Kepler-Problems für S-Terme lautet bekanntlich [vgl. z. B. II, S. 82, Gleichung (17)]:

$$\psi = R = e^{-\varrho/2} \frac{d}{d\varrho} F(-n, 1, \varrho), \quad \varrho = \frac{2r}{na}, \quad a = \frac{\hbar^2}{me^2}. \quad (a)$$

Beim gewöhnlichen Kepler-Problem ist n ganz und F ein Polynom. Beim modifizierten Kepler-Problem mit unendlich steilem Potentialwall, der unrelativistisch zulässig ist, haben wir die Grenzbedingung

$$R = 0 \quad \text{für} \quad r = r_a = \frac{r_0}{q}, \quad r_0 = \frac{e^2}{mc^2}. \quad (b)$$

Sie bewirkt, daß n unganzzahlig und F diejenige transzendente Lösung der konfluent-hypergeometrischen Differentialgleichung wird, die für $r \rightarrow \infty$ nicht exponentiell unendlich wird. Die allgemeine Lösung dieser Gleichung wird im Nullpunkte logarithmisch unendlich (weil die charakteristische Gleichung die Doppelwurzel 0 besitzt) und hat die Form:

$$F = (a_0 + b_0 \log \varrho) F_0 + b_0 F_1. \quad (c)$$

Hier ist F_0 die gewöhnliche konfluent-hypergeometrische Reihe

$$F_0(-n, 1, \varrho) = 1 + \frac{-n}{1} \varrho + \frac{-n(-n+1)}{1 \cdot 2} \frac{\varrho^2}{2!} + \dots$$

F_1 kann dargestellt werden durch¹⁾

$$F_1 = \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} + 2 \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) F_0(\alpha, \gamma, \varrho) \quad \text{für} \quad \alpha = -n, \quad \gamma = 1, \quad (c')$$

¹⁾ Ich konnte hier ein nicht gedrucktes Manuskript meines Freundes C. Carathéodory benutzen.

woraus folgt

$$F_1 = (2n+1)\varrho - \frac{1}{4}(8n^2 - n - 1)\varrho^2 + \dots$$

Die Darstellungen (c) und (c') ergeben sich unmittelbar aus der Differentialgleichung; a_0 und b_0 sind die beiden willkürlichen Konstanten der allgemeinen Lösung.

Andererseits läßt sich die für $r \rightarrow \infty$ nicht exponentiell unendlich werdende Lösung (in II, S. 118 mit K_1 bezeichnet) durch ein komplexes Integral, Gleichung (16) und Fig. 13 daselbst, darstellen. Diese Darstellung gestattet nicht nur das Verhalten für $\varrho \rightarrow \infty$, II, S. 120, Gleichung (25), sondern auch dasjenige für $\varrho \rightarrow 0$ zu untersuchen. Man findet, wie hier nicht im einzelnen ausgeführt werden soll, bei gehöriger Unterteilung des Integrationsweges

$$F = (2C + \Psi(-n) + \log \varrho) f \quad (d)$$

mit

$$f = \frac{1}{2\pi i} (e^{2\pi i n} - 1), \quad \Psi(x) = \frac{\Gamma'(x+1)}{\Gamma(x+1)}, \quad C = 0,577 \dots \quad (e)$$

Der Vergleich von (c) und (d) zeigt, daß in unserem Falle die a_0, b_0 der allgemeinen Lösung folgendermaßen zu wählen sind:

$$a_0 = (2C + \Psi(-n))f, \quad b_0 = f.$$

Die so spezialisierte Lösung (c) tritt an die Stelle der W. W.-schen Funktion G , Gleichung (10) des Textes, welche für $\alpha = 0$, d. h. $m = 1$, ungültig wird.

Wir interessieren uns für den Fall eines nahezu ganzen n , also eines kleinen Δn . Dann wird $f = \Delta n$ und, vgl. Jahnke-Emde, 3. Aufl., S. 18,

$$\Psi(-n) = \frac{1}{\Delta n}$$

und daher hinreichend genau

$$a_0 = \frac{f}{\Delta n} = 1, \quad b_0 = f = \Delta n. \quad (f)$$

Aus (c) folgt jetzt

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\varrho} F(-n, 1, \varrho) &= \frac{\Delta n}{\varrho} (1 - n\varrho + \dots) + \\ &+ (1 + \Delta n \log \varrho) \left(-n + \frac{n(n-1)}{2} \varrho + \dots \right) + (2n+1 + \dots) \Delta n, \end{aligned} \quad (g)$$

also bei hinreichend kleinem ϱ und Δn ($\varrho \ll 1$, $\Delta n \ll 1$, $\Delta n \log \varrho \ll 1$):

$$\frac{dF}{d\varrho} = \frac{\Delta n}{\varrho} - n + \dots \quad (h)$$

Die Grenzbedingung (b) verlangt also

$$\frac{\Delta n}{\varrho_0} = n. \quad (i)$$

Hier ist wegen (a) und (b), ebenso wie in (27):

$$\varrho_q = \frac{2r_q}{na} = \frac{2}{nq} \frac{r_0}{a} = \frac{2}{nq} \alpha^2. \quad (j)$$

Somit folgt aus (i)

$$\Delta n = \frac{2\alpha^2}{q}, \quad (k)$$

wie bereits in der zit. Note, Nat. 1940, Gleichung (14a) angegeben wurde.

Diese Proportionalität von Δn mit α^2 würde bei mäßigem q zu einer viel stärkeren Abweichung von der idealen Feinstruktur führen, als je beobachtet worden ist. Man müßte, wie die genannte Note ausführt, q sehr groß, also die Reichweite der Kernkräfte sehr klein machen, um die Theorie mit den vermeintlichen amerikanischen Beobachtungen in Einklang zu bringen.

Anders bei endlicher Steilheit, d. h. stetigem Anschluß des Potentials an der Stelle $r = r_q$! Die Grenzbedingungen lauten dann, wenn die überstrichenen Größen sich wieder auf $r < r_q$ beziehen:

$$\psi = \bar{\psi}, \quad \frac{d\psi}{dr} = \frac{d\bar{\psi}}{dr}, \quad (l)$$

sofern die aus ψ und $\bar{\psi}$ zusammengesetzte Eigenfunktion normiert ist. Bei unnormiertem ψ , $\bar{\psi}$ tritt an Stelle von (l)

$$\frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dr} = \frac{1}{\bar{\psi}} \frac{d\bar{\psi}}{dr}. \quad (l')$$

Die linke Seite berechnet sich nach (a) und (g) zu

$$\frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{dr} = -\frac{2}{na} \frac{\Delta n \left(\frac{1}{\varrho^3} - \frac{n}{\varrho} + \dots \right) - \frac{n^3}{2} + \dots}{\Delta n \left(\frac{1}{\varrho} + \dots \right) - n + \dots} \quad (m)$$

Um die rechte Seite zu berechnen, könnten wir uns, ähnlich wie in Abschn. 4, Gleichung (21) bis (25), auf die fertigen Formeln des gewöhnlichen Kepler-Problems stützen. Der folgende Weg hat sich aber als einfacher erwiesen: Wir setzen $\bar{\psi}$ in der Form an

$$\bar{\psi} = A + Br + Cr^2 + \dots, \quad (n)$$

da ja $\bar{\psi}$ im Gebiete $0 < r < r_q$ regulär sein soll. Die Koeffizienten A, B, C, \dots bestimmen sich aus der Schrödinger-Gleichung, wenn wir darin für V den Ausdruck (19b) benutzen:

$$\frac{d^2 \bar{\psi}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\bar{\psi}}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\bar{W} - \frac{Ze^2}{r} \right) \bar{\psi} = 0, \quad (o)$$

$$\bar{W} = W + \frac{(Z+1)e^2}{r_q}. \quad (p)$$

Man findet durch Nullsetzen der Koeffizienten von r^{-1} und r^0

$$B = \frac{m}{\hbar^2} Z e^2 A = Z \frac{A}{a} \quad (q)$$

und

$$3C - \frac{m}{\hbar^2} Z e^2 B + \frac{m}{\hbar^2} \bar{W} A = 0.$$

Die letzte Gleichung liefert wegen der Bedeutung von B und \bar{W}

$$C = \frac{1}{3} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{Z^2 e^2}{a} - W - \frac{(Z+1)e^2}{r_a} \right) A.$$

Hier sind die beiden ersten Glieder der Klammer klein gegen das letzte. Man hat daher

$$C r_a = -\frac{1}{3} \frac{m}{\hbar^2} (Z+1) e^2 A = -\frac{1}{3} (Z+1) \frac{A}{a}. \quad (r)$$

Somit wird für $r = r_a$ nach (n), (q) und (r):

$$\frac{d\bar{\psi}}{dr} = B + 2C r_a = \left(Z - \frac{2}{3} (Z+1) \right) \frac{A}{a} = \frac{1}{3} (Z-2) \frac{A}{a}.$$

Die rechte Seite von (l') reduziert sich daher bei kleinem r_a auf

$$\frac{1}{\bar{\psi}} \frac{d\bar{\psi}}{dr} = \frac{1}{3} \frac{Z-2}{a}. \quad (s)$$

Der Vergleich mit (m) liefert

$$\frac{\Delta n}{\varrho^2} (1 + \dots) - \frac{n^2}{2} = -\frac{n}{6} (Z-2) \left[\frac{\Delta n}{\varrho} (1 + \dots) - n \right].$$

Hierfür kann man auch schreiben

$$\frac{\Delta n}{\varrho^2} (1 + \dots) = \frac{n^2}{2} + \frac{n^2}{6} (Z-2) = \frac{n^2}{6} (Z+1). \quad (t)$$

Mit dem Werte (i) für $\varrho = \varrho_a$ folgt daraus

$$\Delta n = \frac{2}{3} \frac{\alpha^4}{\varrho^2} (Z+1). \quad (u)$$

Dies stimmt mit unserem aus der Dirac-Theorie abgeleiteten Ergebnis in Gleichung (30) genau überein.

Anhang B. Störungsrechnung.

Das Problem des „Potential-Topfes“, vgl. den Linienzug 0 in Fig. 1, ist wegen seines Zusammenhangs mit der Isotopenverschiebung wiederholt nach der Störungsmethode behandelt worden. Wir verallgemeinern die Rechnung hier im Sinne der Linienzüge 1, 2, 3, ... der Fig. 1.

Die Schrödingersche Störungsrechnung erster Ordnung besagt bekanntlich, daß durch eine Potentialänderung ΔV eine Energieänderung ΔE hervorgerufen wird, die gleich dem wellenmechanischen Mittel von ΔV ist, also in unserem Falle:

$$\Delta E = \int_0^{r_a} \Delta V |\psi|^2 4\pi r^2 dr. \quad (I)$$

Die Teilchendichte $|\psi|^2$ kann bei hinreichend kleinem r_q durch ihren Wert im Nullpunkte ersetzt werden, der bekanntlich nach Schrödinger bei den nS -Termen ist ($a = \text{Wasserstoffradius} = \hbar^2/mc^2$):

$$\psi^2(0) = \frac{1}{\pi a^3 n^3}. \quad (\text{II})$$

Racah¹⁾ hat diejenige relativistische Korrektur berechnet, die in der Dirac-Theorie als Faktor an (II) anzubringen ist, bemerkt aber selbst, daß sie nur bei schweren Atomen in Betracht kommt, bei denen unser $m = \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}$ merklich von 1 verschieden ist. Speziell bei Wasserstoff ist jedenfalls der Wert (II) hinreichend genau.

Nach (19a, b) wird

$$\Delta V = \frac{Ze^2}{r} - V_0 + \frac{e^2}{r} = (Z+1)e^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_q} \right). \quad (\text{III})$$

Indem wir (II) und (III) in (I) eintragen, entsteht

$$\Delta E = \frac{4(Z+1)e^2}{a^3 n^3} \int_0^{r_q} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_q} \right) r^2 dr = \frac{2}{3} \frac{(Z+1)e^2}{a^3 n^3} r_q^2. \quad (\text{IV})$$

Dies stimmt mit Racah überein, wenn man in (IV) $Z = 0$ setzt (Potentialtopf) und bei Racah bzw. Kopfermann, i. e. Gleichung (15. 5), die Größe q (identisch mit unserem m) $\rightarrow 1$ gehen läßt.

Einsetzen der Werte von a und r_q in (IV) liefert:

$$\Delta E = \frac{2}{3} \frac{E_0 (Z+1) \alpha^6}{n^3 q^3}. \quad (\text{V})$$

Daraus folgt durch Vergleich mit (30a)

$$\Delta n = \frac{2}{3} \frac{\alpha^4}{q^2} (Z+1), \quad (\text{VI})$$

in Übereinstimmung mit Gleichung (30) und dem Schluß von Anhang A.

Anhang C. Der $1S$ -Term und die $nP_{1/2}$ -Terme.

Für $n = 1$ verlieren die Formeln (13) bis (15) teilweise ihren Sinn. Mit Rücksicht auf $n_r \leftarrow \Delta n$ hat man sie zu ersetzen durch

$$\frac{\Gamma(2m)}{\Gamma(-n_r+1)} = 1, \quad \frac{\Gamma(-2m)}{\Gamma(-n_r+1-2m)} = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta n}{\alpha^2} \right), \quad (13')$$

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{2}, \quad 1 - \alpha \frac{1+\varepsilon^2}{2\varepsilon} = -\Delta n, \quad (14')$$

$$1 - \alpha \frac{n_r}{1+\varepsilon^2} = -1, \quad 1 - \alpha \frac{n_r+2m}{1+\varepsilon^2} = -\frac{2}{\Delta n}. \quad (15')$$

¹⁾ G. Racah, Nuovo Cimento **8**, 178, 1931; Nature **129**, 723, 1932; G. Breit u. J. Rosenthal, Phys. Rev. **41**, 451, 1932; H. Kopfermann, Kernmomente, Leipzig 1940, insbesondere S. 75.

Statt (18) ergibt sich daraufhin:

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= -\frac{1}{\Delta n} \left(\frac{\Delta n}{\varrho} - 1 \right), \\ R_2 &= \frac{\alpha}{\varrho} \frac{1}{\Delta n} \left(\frac{\Delta n}{\varrho} + \frac{3}{2} \Delta n - \frac{\varrho}{2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (18')$$

Das sind dieselben Formeln wie (18), wenn man dort $n = 1$ und $(n-1)! = 1/\Delta n$ setzt. Dementsprechend liefert auch die Grenzbedingung (26) das zu (29) analoge Resultat

$$\frac{\Delta n}{\varrho^2} (1 + \dots) = \frac{1}{6} (Z + 1); \quad (29')$$

woraus wieder die Nicht-Beobachtbarkeit der zugehörigen Wellenzahländerung folgt.

Bei den $P_{1/2}$ -Termen ist die Diracsche Quantenzahl k (von Dirac mit j bezeichnet) gleich -1 , nicht wie bei den S -Termen gleich $+1$. Dies hat zur Folge, daß sich für $r > r_q$ statt (11) auf dem daselbst angedeuteten Wege jetzt ergibt

$$A = -\frac{1}{1 + \alpha \frac{1 + \varepsilon^2}{2\varepsilon}}.$$

Dadurch ändern sich die Formeln (15) um in

$$\left. \begin{aligned} -\frac{n_r}{1 + \alpha \frac{1 + \varepsilon^2}{2\varepsilon}} &= -\frac{n-1}{n+1} (1 + \dots) - \\ -\frac{n_r + 2m}{1 + \alpha \frac{1 + \varepsilon^2}{2\varepsilon}} &= -1 + \frac{\alpha^2}{2n} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (15'')$$

Für die Ableitung der letzten Formel hat man bei ε , vgl. die Anm. zu Gleichung (14), das Glied mit α^3 beizubehalten.

Durch Einsetzen in (12) erhält man statt (18):

$$\left. \begin{aligned} \frac{(-1)^{n-1}}{(n-2)!} R_1 &= \frac{2}{n+1} \frac{\Delta n}{\varrho^2} \left\{ 1 + \dots \right\} - \frac{n(n-1)}{2} \left\{ \frac{\alpha^2}{2n} + \frac{\varrho}{3} + \dots \right\}, \\ \frac{(-1)^{n-1}}{(n-2)!} R_2 &= \frac{\alpha}{n+1} \frac{\Delta n}{\varrho^2} \left\{ 1 + \dots \right\} - \frac{n(n-1)}{2} \frac{\alpha}{n} \left\{ 1 + \dots \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (18'')$$

Dies die radialen Eigenfunktionen für $r \geq r_q$. Zu der Berechnung der \bar{P}_1, \bar{P}_2 für $r \leq r_q$ bemerke man, daß die Gleichungen (21) bis (23a) auch für die P -Terme Gültigkeit behalten, daß aber wegen $k = -1$ (24) zu ersetzen ist durch

$$A = 1 + i \frac{\alpha Z}{p}. \quad (24'')$$

Daraufhin ergibt sich statt (25)

$$Q_1 + Q_2 = 2\varepsilon \left(2 - i\alpha \frac{Z}{p} - \frac{2n-3}{3} \bar{q} \right),$$

$$Q_1 - Q_2 = 2\varepsilon \left(-i\alpha \frac{Z}{p} + \frac{\bar{q}}{3} \right)$$

und für $\bar{q} = \bar{q}_a$, Gleichung (22b),

$$\begin{aligned} \frac{\bar{P}_1}{\bar{P}_2} &= \frac{p}{2i} \left(-i\alpha \frac{Z}{p} + \frac{\bar{q}_a}{3} \right) = -\frac{\alpha Z}{2} + \frac{\alpha}{3} (Z+1) p^2 \\ &= -\frac{\alpha}{6} (Z-2) + \frac{2}{3} \frac{\alpha}{q}. \end{aligned}$$

Die Grenzbedingung (20a) lautet daher jetzt

$$R_1 = \left\{ -\frac{\alpha}{6} (Z-2) + \frac{2\alpha}{3q} \right\} R_2$$

oder auch wegen (18'') bei Zusammenziehung der Glieder mit Δn auf der linken Seite und Ordnung der Δn -freien Glieder rechts:

$$\frac{2}{n+1} \frac{\Delta n}{q^3} \{1 + \dots\} = \frac{n(n-1)}{2} \left\{ \frac{\alpha^3}{2n} + \frac{q}{3} + \frac{\alpha^3}{6n} (Z-2) - \frac{2\alpha^3}{3nq} \right\}.$$

Hier hebt sich rechts wegen der Bedeutung (27) von $q = q_a$ das zweite Glied der Klammer gegen das letzte fort; durch Zusammenziehung der beiden anderen erhält man¹⁾

$$\Delta n = \frac{n^3-1}{24} \alpha^2 q^2 (Z+1) = \frac{n^3-1}{6} \frac{\alpha^6}{q^2} (Z+1).$$

Δn ist jetzt größenordnungsmäßig um α^2 kleiner als bei den S -Termen, Gleichung (30). Die zugehörige Termverschiebung der $P_{1/2}$ -Terme wird daher praktisch null²⁾. Die beim gewöhnlichen Kepler-Problem vorhandene, im Zusammenfallen der S - und $P_{1/2}$ -Term bestehende Entartung wird also durch das Hinzutreten der angenommenen Kernkräfte *prinzipiell* aufgehoben. Die Trennung der beiden Terme (merklich gleich der Verschiebung des S -Termes allein) wird aber z. B. für H_α , $n = 2$ so winzig, daß sie sich nicht einmal in einer vergrößerten Linienbreite der betr. Feinstrukturkomponente äußern könnte.

¹⁾ Zum Faktor $Z+1$ in Gleichung (30'') beachte man Anm. 1 auf S. 304.

— ²⁾ Entsprechend einer Bemerkung von H. Kopfermann, l. c., S. 74, Anm.

Über den Zusammenhang zwischen dem isothermen und dem adiabatischen Ettingshausen-Nernst-Koeffizienten.

Von M. Kohler.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. September 1941.)

Nach den Untersuchungen von N. H. Frank ist die adiabatische Ettingshausen-Nernst-Konstante A_{ENa} zahlenmäßig wesentlich verschieden von der isothermen Konstanten A_{ENi} . Experimentell gemessen ist stets A_{ENa} . Theoretisch einfacher ist aber A_{ENi} , da zwischen ihr und der Konstanten A_E des Ettingshausen-Effektes die Beziehung $A_{ENi} = A_E/T$ besteht, die experimentell als bestätigt angesehen werden kann, wenn man an Stelle von A_{ENi} die experimentell zugängliche Größe A_{ENa} setzt. Die von Frank angegebene Ungleichheit von A_{ENa} und A_{ENi} steht also im Widerspruch zur Erfahrung. Diese Diskrepanz löst sich aber automatisch, wenn man die thermoelektrischen Feldstärken, die in den seitlichen Anschlußdrähten an die wärmedurchflossene Metallplatte im adiabatischen Fall entstehen, berücksichtigt. Es ergibt sich dann $A_{ENa} = A_{ENi}$. Voraussetzung ist dabei: a) vollständige Gleichheit in thermoelektrischer Hinsicht des Materials von Metallplatte und den Anschlußdrähten und b) genügende Kleinheit der Thermokräfte zwischen magnetisiertem und unmagnetisiertem Metall.

Eine wärmostromdurchflossene Metallprobe zeigt im transversalen Magnetfeld bekanntlich eine transversale elektrische Spannungsdifferenz, die dem Ettingshausen-Nernst-Effekt entspricht. Dieser Effekt läßt sich im Rahmen der Elektronentheorie der Metalle einfach deuten. Bei der theoretischen Behandlung des Problems spricht man vom isothermen oder adiabatischen Effekt, je nachdem ob sich senkrecht zur Stabrichtung keine Temperaturdifferenz ausbilden kann, oder ob der transversale Wärmestrom verschwindet, und daher infolge des Righi-Leduc-Effektes eine transversale Temperaturdifferenz entsteht. Bei den bisher durchgeführten Messungen handelt es sich immer um den fast adiabatischen Effekt¹⁾, da infolge des longitudinalen Temperaturgefälles keine Flüssigkeitsbäder zur Vermeidung der transversalen Temperaturdifferenz anwendbar sind. Theoretisch einfacher ist aber der isotherme Effekt. Der Zusammenhang zwischen dem adiabatischen und dem isothermen Effekt ist im Rahmen der Sommerfeldschen Theorie des freien Elektronengases von N. H. Frank²⁾ untersucht worden. Dieser Autor findet im Falle einer von der Energie der Elektronen unabhängigen freien Weglänge, daß die adiabatische Ettingshausen-Nernst-

¹⁾ W. Meissner, Handb. d. Experimentalphysik XI, 2. Teil, S. 376. —

²⁾ N. H. Frank, ZS. f. Phys. 63, 596, 1931; vgl. auch J. Meixner, Ann. d. Phys. 35, 701, 1939.

Konstante doppelt so groß sein sollte wie die isotherme. Läßt man die Voraussetzung einer von der Energie unabhängigen freien Weglänge fallen, und rechnet im übrigen so wie Frank, so ergibt sich für das freie Elektronengas an Stelle der Frankschen Beziehung $A_{\text{EN}a} = 2 A_{\text{EN}i}$ folgender Zusammenhang¹⁾:

$$A_{\text{EN}a} = -\frac{1}{A'} A_{\text{EN}i}. \quad (1)$$

Hierin ist $A' = \left(\frac{d \log \tau}{d \log E} \right)_{\zeta_0}$. Dabei bedeutet $\tau(E)$ die Stoßzeit der Elektronen in Abhängigkeit von der Energie E , und ζ_0 die Fermische Grenzenergie am absoluten Nullpunkt. Im Falle von Frank ist $A' = -0,5$, daher ergibt sich dann der obengenannte Zusammenhang zwischen $A_{\text{EN}a}$ und $A_{\text{EN}i}$. Man sieht an Formel (1), daß $A_{\text{EN}a}$ und $A_{\text{EN}i}$ für positives A' verschiedenes Vorzeichen erhalten würden. Positives A' entspricht aber dem Fall der Alkalien. Dies schließt man aus dem Vorzeichen des Thomson-Koeffizienten, außerdem liefert die wellenmechanische Stoßtheorie unter vereinfachenden Annahmen, die für die Alkalien näherungsweise zutreffen, ebenfalls ein positives A' . Nun besteht zwischen den isothermen Ettingshausen-Nernst-Konstanten $A_{\text{EN}i}$ und der Konstanten A_E des Ettingshausen-Effektes die Beziehung²⁾:

$$A_{\text{EN}i} = \frac{A_E}{T}. \quad (2)$$

Darin ist T die absolute Temperatur. Experimentell ist diese Beziehung für isotrope oder quasiisotrope Metallproben bestätigt, wenn man an Stelle von $A_{\text{EN}i}$ die beobachtete Konstante $A_{\text{EN}a}$ setzt. Berücksichtigt man aber den durch (1) gegebenen Zusammenhang zwischen $A_{\text{EN}a}$ und $A_{\text{EN}i}$, so geht die Übereinstimmung mit der Erfahrung verloren³⁾. Auch die Berücksichtigung der Bindung der Elektronen liefert keine Auflösung dieses Widerspruches. Es zeigt sich vielmehr, daß die konsequente Behandlung des Problems unter genauer Beachtung der Rolle, welche den thermoelektrischen Feldstärken im ungleich temperierten und homogenen Metall zukommt, diesen Widerspruch sofort aufhebt. Es ergibt sich Gleichheit von $A_{\text{EN}a}$ und $A_{\text{EN}i}$.

1. *Ableitung des Zusammenhangs zwischen $A_{\text{EN}a}$ und $A_{\text{EN}i}$.* Wir betrachten eine Metallplatte, die in der Längsrichtung (x_1 -Richtung) von einem Wärmestrom durchflossen sei. Das Magnetfeld habe die x_3 -Richtung.

¹⁾ Im Anschluß an M. Kohler, ZS. f. Phys. 118, 37, 1941. — ²⁾ N. H. Frank, l. c. — ³⁾ Vgl. hierzu: W. Meissner, l. c., S. 392.

In der x_2 -Richtung wird nun an zwei gegenüberliegenden Stellen der Metallplatte die Spannungsdifferenz ΔV abgetastet und etwa mit Hilfe einer Kompensationsmethode gemessen. Um beim adiabatischen Effekt infolge der auftretenden transversalen Righi-Leduc-Temperaturdifferenz keine Fälschung der Beobachtungswerte von ΔV durch Thermokräfte zu bekommen, muß man die Anschlußdrähte von der Metallplatte zum Meßinstrument aus demselben Material machen wie die Platte. Falls dies nicht möglich ist, wie z. B. wenn die Platte aus kristallinem, nicht regulär kristallisierendem Metall besteht, muß die Thermokraft von der beobachteten Etingshausen-Nernst-Spannung abgezogen werden. Da aber an nicht-kubischen Kristallplatten bisher keine experimentellen Untersuchungen vorliegen, wollen wir uns im folgenden auf die Behandlung des isotropen Materials beschränken. Der allgemeine Zusammenhang zwischen el. Feldstärke \mathfrak{F} , el. Stromdichte J und dem Temperaturgradienten lautet im homogenen Metall:

$$F_i = \sum_{k=1}^3 w_{ik}(H) \cdot J_k + \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ik}(H) \cdot \frac{\partial T}{\partial x_k} \quad (i = 1, 2, 3).$$

Darin sind $w_{ik}(H)$ die Komponenten des el. Widerstandstensors im Magnetfeld, $\varepsilon_{ik}(H)$ die Komponente eines Tensors, der maßgebend ist für das el. Feld, das seine Entstehung dem Vorhandensein von Temperaturgradienten verdankt. Die entsprechenden Größen bei verschwindendem magn. Feld ($H = 0$) sollen $w_{ik}(0)$ und $\varepsilon_{ik}(0)$ sein. Die Metallplatte habe die Breite b in der x_2 -Richtung und die Dicke d in der x_3 -Richtung. Ohne Magnetfeld ist im isotropen Körper nur $\frac{\partial T}{\partial x_1}$ von Null verschieden. Im Magnetfeld H ist im adiabatischen Fall auch $\frac{\partial T}{\partial x_2} \neq 0$. Für die el. Feldstärke in der x_2 -Richtung folgt daher bei verschwindendem el. Strom:

$$F_2 = \varepsilon_{21}(H) \frac{\partial T}{\partial x_1} + \varepsilon_{22}(H) \frac{\partial T}{\partial x_2}.$$

Zwischen zwei gegenüberliegenden Punkten B und C der Metallplatte in Fig. 1 besteht daher die Potentialdifferenz:

$$\Delta V = - \int_B^C F_2 dx_2 = - b \cdot \left[\varepsilon_{21}(H) \frac{\partial T}{\partial x_1} + \varepsilon_{22}(H) \frac{\partial T}{\partial x_2} \right].$$

Dabei ist wie üblich vorausgesetzt, daß $\partial T / \partial x_1$ und $\partial T / \partial x_2$ bei der Integration als konstant aufgefaßt werden können. Das 1. Glied der Klammer gibt den isothermen Effekt. Das 2. Glied bestimmt den Unterschied zwischen dem adiabatischen und isothermen Effekt. Unter Verwendung der aus der

Theorie des freien Elektronengases folgenden Ausdrücke für $\varepsilon_{21}(H)$ und $\varepsilon_{22}(H)$ folgt die Beziehung (1) zwischen adiabatischer und isothermer Eттingshausen-Nernst-Konstanten. Diese Berechnungsweise von $A_{\text{EN}a}$ entspricht aber nicht der experimentellen Bestimmung von $A_{\text{EN}a}$. Denn bei der Messung der Potentialdifferenz zwischen C und B muß man Drähte anlegen, und infolge des in der x_2 -Richtung vorhandenen Temperaturgradienten treten in den Anschlußdrähten thermoelektrische Feldstärken auf, die mitgemessen werden. In Fig. 1 sind die beiden Anschlußdrähte AB und CD , die aus demselben Material bestehen wie die Metallplatte, eingezeichnet. In A und D soll die gleiche Temperatur T_0 herrschen. Die weiteren Verbindungsdrähte zu den Meßinstrumenten spielen keine Rolle mehr, da sie alle auf gleicher Temperatur sein sollen. Gemessen wird also die Potentialdifferenz zwischen D und A . Für diese ergibt sich:

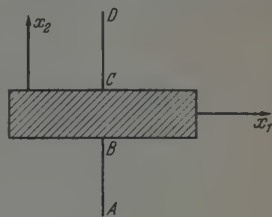


Fig. 1.

$$-\Delta V = \varepsilon_{21}(H) \frac{\partial T}{\partial x_1} \cdot b + \int_{T_1}^{T_2} [\varepsilon_{22}(H) - \varepsilon_{22}(0)] dT. \quad (3)$$

Hierbei sind T_1 und T_2 die Temperaturen in den Punkten B und C . Außerdem ist der Einfachheit halber angenommen, daß nur die Metallplatte im Magnetfeld ist, die Anschlußdrähte AB und CD sich dagegen außerhalb befinden. Das Integral auf der rechten Seite von (3) gibt die Thermokraft des im Magnetfeld befindlichen Metalls gegenüber dem unmagnetisierten Metall, wobei sich die Lötstellen auf den Temperaturen T_1 und T_2 befinden. Diese Größe ist bei den normalen Metallen in höheren Temperaturen experimentell noch nicht nachgewiesen worden, da sie bei den üblichen magn. Feldstärken unmeßbar klein ist. Sie kann in diesen Fällen daher vernachlässigt werden. Das 1. Glied auf der rechten Seite von (3) gibt den isothermen Eттingshausen-Nernst-Effekt. Daher ist bei den normalen Metallen $A_{\text{EN}a} = A_{\text{EN}i}$. Man kann daher in (2) an Stelle von $A_{\text{EN}i}$ ohne weiteres $A_{\text{EN}a}$ setzen, wie dies experimentell auch ganz gut bestätigt ist. Abweichungen von Formel (2) finden sich, wie Tabelle 1 zeigt, besonders bei den nichtregulär kristallisierenden Metallen: Bi, Sb, Zn, Cd. Elektronentheoretische Überlegungen zeigen nun, daß in Einkristallen aus solchen Metallen die Beziehung (2) nicht mehr gültig bleibt. Daher ist es auch nicht verwunderlich, daß bei Messungen an meist nicht vollständig quasi-isotropen Proben die Beziehung (2) nicht erhalten ist. Bei Bi und Sb werden

Tabelle 1. Prüfung der Formel (2).

(Auszug aus W. Meissner, Handb. d. Exper. Phys. XI, 2. Teil, S. 383.)

Substanz	Ag	Cu	Au	Pd	Zn	Cd	Al	Bi	Sb
A_E/T	$\left\{ \begin{array}{l} -0,57 \\ \cdot 10^{-11} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,55 \\ \cdot 10^{-11} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,41 \\ \cdot 10^{-11} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,465 \\ \cdot 10^{-10} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,92 \\ \cdot 10^{-11} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,99 \\ \cdot 10^{-11} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,364 \\ \cdot 10^{-11} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,98 \\ \cdot 10^{-7} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,665 \\ \cdot 10^{-8} \end{array} \right.$
$A_{EN\alpha}$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,43 \\ \cdot 10^{-11} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,72 \\ \cdot 10^{-11} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,62 \\ \cdot 10^{-11} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,57 \\ \cdot 10^{-10} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,22 \\ \cdot 10^{-11} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,13 \\ \cdot 10^{-11} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,21 \\ \cdot 10^{-11} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,34 \\ \cdot 10^{-7} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +1,0 \\ \cdot 10^{-8} \end{array} \right.$

auch die oben erwähnten Thermokräfte zwischen dem magnetisierten und dem unmagnetisierten Material eine Rolle spielen. Als weiterer wichtiger Punkt kommt bei den nichtregulär kristallisierenden Metallen die Tatsache hinzu, daß die Thermokräfte in starkem Maße von der Kaltbearbeitung der polykristallinen Proben abhängen. Es ist daher sehr leicht möglich, wenn darauf nicht geachtet wird, daß, obwohl die Anschlußdrähte aus demselben Metall bestehen wie die Metallplatte, doch die thermoelektrische Konstante $\varepsilon_{22}(0)$ in den Anschlußdrähten einen anderen Wert hat als in der Platte. Die im adiabatischen Fall dann entstehende Thermokraft ruft, wie man sich leicht überzeugt, eine Spannungsdifferenz hervor, die in 1. Näherung ebenfalls proportional zum longitudinal fließenden Wärmestrom und zum Magnetfeld ist. Sie hat also eine Änderung der Ettingshausen-Nernst-Konstanten zur Folge, und bestimmt damit den Unterschied zwischen $A_{EN\alpha}$ und A_{ENi} .

Berlin, 1. Institut für theoretische Physik der Universität.

(Aus dem Ersten Physikalischen Institut der Universität Graz.)

Über Beobachtungen an kleinen Flüssigkeitströpfchen. II. ¹⁾

Von E. Rumpf und N. Neugebauer²⁾.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. August 1941.)

Die Radien kleinster Tröpfchen aus Salzlösungen werden im Luftstrom gemessen; es wird gezeigt, daß sie vom Feuchtegehalt des Luftstroms abhängig sind. Das Gesetz dieser Abhängigkeit wird untersucht.

1. Einleitung und Überblick. In einer gemeinsam mit Geigl¹⁾ veröffentlichten Arbeit konnte der eine von uns nachweisen, daß die Größe von Schwebetröpfchen nur von der Konzentration abhängt und unabhängig ist von den sonstigen chemischen Eigenschaften der verwendeten Lösungen, insbesondere auch von der Hygroskopizität. Wenn diese Untersuchung auch zu einem qualitativ befriedigenden Ergebnis führte, so zeigte doch eine quantitative Berechnung Widersprüche; denn durch Gleichsetzen der Dampfdruckerniedrigung durch die Konzentration mit der Dampfdruck-erhöhung durch die Kapillarkraft des Tropfens kommt man zu Gleichgewichtströpfchen, die tausendmal kleiner sind als die beobachteten Radien.

Schon in RG (S. 312) wurde darauf hingewiesen, daß ein Feuchte-defizit diese Unstimmigkeit erklären könnte³⁾, jedoch ergab eine rechnerische Prüfung dieser Hypothese, daß das zur Erklärung nötige Feuchtedefizit vom Tröpfchenradius abhängig sein müßte. Eine experimentelle Prüfung, über die im folgenden berichtet werden soll, ergab nun, daß das Feuchte-defizit von der Windgeschwindigkeit stark abhängig ist, wodurch der Zusammenhang mit dem Tröpfchenradius geklärt ist; ebenso ergab sich, daß bei den untersuchten Tröpfchenradien (über 10^{-4} cm) die Kapillarkraft überhaupt keine Rolle spielt, so daß erst bei kleineren Gleichgewichts-tröpfchen der in RG verwendete Ansatz Bedeutung erhält.

2. Die Gleichgewichtströpfchen. Nimmt man an, daß trotz der angewendeten Vorsichtsmaßregeln die Feuchte in der Beobachtungskammer unter 100% liegt, so sind es drei Summanden, die den Dampfdruck des

¹⁾ E. Rumpf u. E. Geigl, ZS. f. Physik 111, 301, 1938. (In Hinkunft als „RG“ bezeichnet.) Dr. Erich Geigl ist in Belgien im Mai 1940 gefallen. —

²⁾ Zur Zeit im Felde. — ³⁾ Herrn Prof. Dr. Hans Benndorf sind wir für manche Diskussion dankbar.

Tröpfchens beeinflussen: die Konzentration der Lösung, die Kapillarkraft und die Feuchte, wodurch sich der Ansatz ergibt:

$$p_0 n - \frac{2\alpha}{r_0} \frac{M}{R T} p_0 - p_0 \left(1 - \frac{f}{100}\right) = 0.$$

Die ersten beiden Summanden sind in RG (S. 301) erklärt; der dritte Summand entspricht der relativen Feuchte von $f\%$.

Zahlenmäßig wird, wie eine kleine Überschlagsrechnung zeigt, der zweite Summand erst von $r < 10^{-4}$ cm an von Bedeutung und verschwindet bei Tröpfchenradien $r > 10^{-4}$ cm, so daß für die in RG beobachteten Tröpfchenradien, die auch in natürlichen Nebeln vorkommen, bei Feuchten unter 100% die einfache Beziehung gelten soll:

$$1 - f/100 = n,$$

in der nicht nur der Druck, sondern auch der Radius weggefallen ist, und die besagt, daß bei Feuchten unter 100% Tröpfchen jeder Größe beständig sind; es stellt sich durch Anwachsen oder Schrumpfen der Tröpfchen eine solche Konzentration ein, die der Feuchte der umgebenden Luft entspricht.

3. *Das Hygrometer.* Um diese neue Beziehung zu prüfen, wurde die in RG beschriebene Apparatur verwendet, nachdem die Windmesser neu geeicht und sonst auch einige unwesentliche Verbesserungen angebracht worden waren; so wurde z. B. nicht nur mit einem, sondern mit verschiedenen Zerstäubern gearbeitet, um verschiedene Ausgangströpfchengrößen zu erhalten.

Vor allem aber wurde ein Hygrometer gebaut. Es bestand aus einem einzelnen entfetteten Frauenhaar, das in einem etwa 20 cm langen Glasrohr frei aufgehängt und mit einer Nähnadel beschwert wurde. Das Hygrometer konnte auf das Beobachtungskästchen (RG, Fig. 1) aufgesteckt und die Ausdehnung des Haares an der Nadelspitze mit der Okularskala des Beobachtungsmikroskops durch die Fenster des Kästchens abgelesen werden. Vorher wurde das Hygrometer gesondert durch Vergleich mit einem käuflichen geeicht, wobei in befriedigender Weise die Angaben von Gay-Lussac¹⁾ wiedergefunden wurden.

Das Hygrometer wurde nur fallweise auf das Beobachtungskästchen aufgesteckt; die Nadel hätte bei Betrachtung der Tröpfchen gestört.

4. *Die Zerstäuber.* In RG wurde für alle Beobachtungen nur ein einziger Zerstäuber in festem Abstand verwendet. Als wir andere Zerstäuber mit kleinerer Düsenöffnung benutzten, zeigten sich andere (kleinere) Tröpfchen-

¹⁾ E. Kleinschmidt, Handb. d. met. Instr., Berlin 1935.

größen; und als der Abstand des Zerstäubers von dem Einfallsrohr verändert wurde, kamen wieder andere Tröpfchengrößen zur Messung. Man kann so eine Größenverteilung der Tröpfchen aufnehmen, wobei sich ergibt, daß die größten Tröpfchen von der Düse am weitesten gespritzt werden, wie das nachfolgende Beispiel mit einer Harnstofflösung von 2% zeigt:

Tabelle 1.

14	20	25	cm Abstand von der Düse
$r = 3,89$	4,07	4,96	10^{-4} cm

Diese Tröpfchenradien würden nach RG ungefähr einer Konzentration von 0,2% entsprechen. Mit anderen Zerstäuberdüsen konnten jedoch die in RG angegebenen Werte reproduziert werden.

Aus Obigem folgt, daß, um vergleichbare Beobachtungen zu erhalten, nicht nur mit demselben Zerstäuber gearbeitet, sondern daß auch auf Konstanz der Entfernung zum Einfallsrohr geachtet werden muß; auch der Druck auf den Gummiball des Zerstäubers muß möglichst gleichmäßig sein.

Tabelle 2. Abhängigkeit der gemessenen Feuchte von der Windstärke und vom Läppchen.

Wind	20	40	60	80	100	200 cm/min
Ohne Läppchen . . .	49,0	53,5	55,5	55,5	55,5	55,5 %
Mit Läppchen . . .	74,0	85,0	92,0	95,5	97,0	97,0 %

Vielleicht finden die übermäßig großen Sternchenwerte (RG, Tabelle 2) dadurch ihre Erklärung, was wir nicht mehr nachprüfen konnten. Jedenfalls konnten wir die in RG festgestellte Abhängigkeit der Tröpfchengröße von der Konzentration mit verschiedenen Düsen und in verschiedenen Düsenstellungen bestätigen; dabei ergaben sich aber nie aus dem erwarteten Verlauf herausfallende, übermäßig große Radien. In der Regel arbeiteten wir mit Düsen und Zerstäuberanordnungen, die kleinere Tröpfchen lieferten, als in RG angegeben.

5. *Feuchtemessungen.* In RG ist gelegentlich der Beschreibung der Apparatur erwähnt, daß die Luft einem großen Gasometer mit Wasserfüllung entnommen wurde, und die Voraussetzung gemacht, daß der Wind demnach mit Wasserdampf nahe gesättigt sein müsse. Schon unsere ersten Messungen zeigten jedoch, daß dies durchaus nicht der Fall ist: die mit dem Hygrometer gemessenen Windfeuchten lagen beträchtlich unter 100%, und zwar um so niedriger, je schwächer der verwendete Wind war. Von großem

Einfluß zeigte sich das in RG verwendete Lämpchen; einige Beobachtungsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, die jedoch schon graphisch ausgeglichen ist. Obwohl also die Luft einem Wassergasometer entnommen war und vielfach stundenlang über Wasser gestanden hatte, ist die im Kästchen gemessene Feuchte weit unter 100%. Aber auch das feuchte Lämpchen, welches knapp unter dem Kästchen angebracht war, kann die Feuchte nicht auf 100% heben; sie erreicht bei Windgeschwindigkeiten von über 80 cm/min maximal 97%.

Es sind wahrscheinlich adiabatische Druckänderungen am langen Windweg, welche dieses Feuchtedefizit bewirken; wir können jedoch trotz versuchter Überschlagsrechnungen diese Tatsache nicht zahlenmäßig begründen. Es ist unwahrscheinlich, daß das Feuchtedefizit dadurch hervorgerufen wird, daß der spezifisch leichte Wasserdampf bei kleinen Windgeschwindigkeiten rascher emporsteigt als die Luft, weil sich die Erscheinung auch zeigte, wenn im Außenraum größere Feuchte herrschte als im Kästchen (z. B. einmal außen 71%, innen 52,5%).

Tabelle 3. Berechnung der Konzentration ($k\%$) der Gleichgewichtstropfchen für acht gelöste Substanzen vom Dissoziationsgrad $\delta = 0$ oder 1 aus der Feuchte ($f\%$).

Nr.	1		2		3		4		5		6		7		8	
Gelöste Substanz	Magnesiumchlorid $M_s = 92,2$		Kaliumchlorid $M_s = 74,6$		Kochsalz $M_s = 58,5$		Harnstoff $M_s = 60$		Rohrzucker $M_s = 460$		Traubenzucker $M_s = 230$		Rotes Blutlaugensalz $M_s = 329$		Citronensäure $M_s = 164$	
$f\%$ \ δ	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0		
100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
90	36,3	21,2	31,5	17,9	26,6	14,6	27,0	74,0	58,7	67,0	49,1	50,3				
80	57,1	36,2	51,0	31,6	44,9	26,6	45,5	86,5	76,2	82,0	67,0	69,5				
70	68,5	47,4	64,0	42,3	58,3	36,5	58,9	91,8	84,5	88,8	76,5	79,7				
60	77,4	56,2	73,4	50,9	68,4	44,8	69,0	94,5	89,5	92,3	82,0	86,0				
50	83,8	63,0	80,7	58,0	76,5	52,1	77,0	96,3	92,8	94,8	85,8	90,2				
40	88,5	68,8	86,2	64,0	83,0	58,2	83,3	97,5	95,0	96,5	88,8	93,3				
30	92,3	73,4	90,7	69,2	88,5	63,7	88,7	98,4	96,8	97,7	90,9	95,5				
20	95,5	77,4	94,4	73,4	92,8	68,4	93,1	99,2	98,3	98,8	92,4	97,4				
10	98,0	80,7	97,5	77,6	96,8	72,8	96,8	99,7	99,0	99,5	93,9	98,8				
0	100	83,7	100	80,6	100	76,5	100	100	100	100	94,8	100				

7. Zur Diskussion der Gleichgewichtsbeziehung $n = 1 - f/100$ dient die Tabelle 3. Dort sind, weil diese einen besseren Überblick gestatten die prozentuellen Konzentrationen k gegen die prozentuelle Feuchte f

gesetzt; und zwar für die in RG behandelten Substanzen. Die Konzentration wurde berechnet nach der Formel

$$\frac{k}{100} = \frac{M_s(1 - f/100)}{(\delta + f/100)18 + M_s(1 - f/100)},$$

die man aus

$$n = \frac{n_s(1 + \delta)}{n_s + n_f} = 1 - \frac{f}{100}$$

mit $n_s = k/M_s$ und $n_f = (100 - k)/18$ leicht erhält. Der Dissoziationsgrad wurde der Einfachheit halber mit $\delta = 0$ oder 1 angenommen, wie im folgenden noch ausgeführt. Zur Übersicht sind drei von den Zahlenreihen auch noch in Fig. 1 in Kurvenform wiedergegeben.

Die Darstellungen zeigen, daß schon bei geringen Feuchteunterschreitungen hohe Konzentrationen dem Gleichgewichtszustand entsprechen, und zwar um so höhere, je größer das Molekulargewicht des gelösten Körpers ist. Zwar drückt die Dissoziation die Konzentration nicht unwesentlich herunter; sie ist aber noch immer so hoch, daß von einer vollständigen Dissoziation bei den in Betracht kommenden Feuchten nicht mehr die Rede sein kann.

Weil, wie später erwähnt, auch sehr hohe Konzentrationen in Rechnung kommen, für die δ nicht bekannt ist, wurde zur Übersichtsdarstellung eben $\delta = 1$ verwendet; die tatsächlichen Dissoziationen liegen zwischen $\delta = 0$ und $\delta = 1$.

Durch die Dissoziation werden jedenfalls die Gleichgewichtskonzentrationen der NaCl-, MgCl₂- und KCl-Lösungen unter die Harnstoffkurve der Fig. 1 heruntergedrückt, während die k, f -Kurven der in RG als „große Moleküle“ bezeichneten Substanzen alle noch einen viel steileren Anstieg mit fallender Feuchte zeigen und nahe der Rohrzuckerkurve liegen; selbst die Dissoziation ($\delta = 1$) der roten Blutlaugensalzlösung vermag nicht, die Kurve wesentlich herunterzudrücken. So kommt man bei diesen „großen Molekülen“ selbst bei Feuchten von 90% schon zu Gleichgewichts-

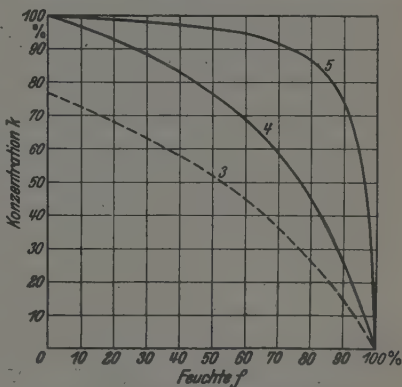


Fig. 1. Graphische Darstellung der Zahlenreihen von Tabelle 3 für Kochsalz (Nr. 3, $\delta = 1$), Harnstoff (Nr. 4; fast zusammenfallend mit Nr. 3, $\delta = 0$) und Rohrzucker (Nr. 5).

konzentrationen von über 50%, für die das Raoult'sche Gesetz wohl nicht mehr gilt. Dadurch erklärt sich, daß diese „großen Moleküle“ einer anderen Gesetzmäßigkeit gehorchen und in RG, Fig. 6 ihre Gleichgewichtströpfchen sich zu einer anderen Kurve zusammenschließen als die von Lösungen der „kleinen Moleküle“.

Während des Verdunstens der vom Zerstäuber erzeugten Tröpfchen steigt ihre Konzentration und nimmt bei den „großen Molekülen“ so hohe Werte an, daß die Lösungen schon recht zähe werden, die Lösungen nicht weiter verdunsten, die Tröpfchen also größer bleiben.

8. *Messungen mit Harnstofflösungen.* Aber auch Harnstofflösungen, mit denen wir hauptsächlich gemessen haben, ergeben bei großem Feuchte-defizit [in RG wurde stets das feuchte Lämpchen verwendet, also wohl meist mit über 90% Feuchte¹⁾ gearbeitet] Tröpfchen außerordentlich hoher Konzentration, starke Übersättigungen.

Wir haben festgestellt, daß eine Harnstofflösung von 50% bei Zimmer-temperatur noch stabil ist (Dichte 1,141). Höhere Konzentrationen, z. B. 70%, lassen sich zwar durch Unterkühlung noch herstellen, bei kleinsten Störungen fallen jedoch Harnstoffkristalle aus. Es erscheint uns aber durchaus möglich und sogar wahrscheinlich, daß in freischwebenden Tröpfchen auch noch höher konzentrierte Lösungen, wie sie durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels entstehen, bei Zimmertemperatur haltbar sind.

Weil also nach unseren Annahmen die Tröpfchen bei unseren Versuchsbedingungen aus recht hochkonzentrierten Lösungen bestehen, darf in der Stokesschen Fallformel nicht die Dichte 1 gesetzt werden; die Dichte von so stark übersättigten Lösungen, daß sie nicht mehr experimentell bestimmt werden kann, haben wir durch graphische Extrapolation ermittelt.

9. *Rückrechnung auf die Ausgangströpfchen.* Diese hohen Konzentrationen n der Tröpfchen vom Radius r entstehen, wie gesagt, durch Ver-

Tabelle 4.

$f\%$	$k\%$	n	$r \cdot 10^4$ cm	$r_0 \cdot 10^4$ cm
46	79,5	0,54	3,62	16,2
70	59	0,30	4,07	14,9
46	79,5	0,54	4,19	18,7
74	54	0,26	4,96	17,2

¹⁾ Auch die dort durch die größeren Tröpfchen bedingte größere Windstärke läßt auf hohe Feuchte schließen.

dunsten der Ausgangströpfchen (Radius r_0) von der niedrigen Ausgangskonzentration n_0 . Annähernd ist nun das Volumen umgekehrt proportional der Konzentration¹⁾, woraus sich der Radius der Ausgangströpfchen berechnen läßt:

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{n}{n_0}} r.$$

In Tabelle 4 sind solche Berechnungen an zwei Paaren von Meßserien bei verschiedenen Düsenstellungen (Tabelle 1!) durchgeführt; die Ausgangslösung war eine Harnstofflösung von 2%; die Feuchteunterschiede wurden dadurch erreicht, daß mit und ohne feuchtes Läppchen gearbeitet wurde: jede Meßserie besteht aus 25 Einzelbeobachtungen, nur die dritte ($18,7 \cdot 10^{-4}$ cm) aus 50 Einzelbeobachtungen an zwei aufeinanderfolgenden Tagen. Man sieht, daß die Unterschiede der Tröpfchenradien r sich durch Rückrechnung auf die Ausgangsgröße r_0 ausgleichen und sogar über kompensiert werden, was wir darauf zurückführen, daß für so hohe Konzentrationen das Raoult'sche Gesetz nicht mehr streng gilt, mit anderen Worten, der Dampfdruck nicht streng umgekehrt proportional der Konzentration ist.

Dies tritt noch stärker in Erscheinung bei einem anderen Paar von Meßserien, welche mit einer große Tröpfchen liefernden Düse und einer Harnstofflösung von 1% gewonnen wurde:

Tabelle 5.

$f\%$	$k_{0,0}$	n	$r \cdot 10^4$ cm	$r_0 \cdot 10^4$ cm
54,5	74,8	0,455	7,13	37,2
91,5	23,5	0,085	8,65	25,8

Mit der Meßserie von über 90% Feuchte konnten noch andere Vergleiche durchgeführt werden; es zeigte sich nämlich, daß eine aus dieser Düse verspritzte Lösung von 15 bis 20% Harnstoff Tröpfchen lieferte, die nicht mehr verdunsteten, sondern zum Teil anwuchsen. Sie hatten einen Halbmesser von etwa $35 \cdot 10^{-4}$ cm, der unmittelbar im Okularmikro-

¹⁾ Dazu kommt man, wenn man ansetzt, daß das verdampfte Volumen proportional ist der Anzahl der verdampften Mol Wasser:

$$n_{f_0} - n_f = n_s \left(\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n} \right) = a(r_0^3 - r^3),$$

und in der Konzentration der verdünnenden Lösung n_s gegen n_{f_0} vernachlässigt:

$$n_0 = n_s/n_{f_0}, \quad n_{f_0} = a r_0^3.$$

meter beobachtet werden konnte. Es sind das Tröpfchen ähnlicher Größe wie in RG angeführt; auch die dort verwendete $MgCl_2$ -Konzentration ist vergleichbar mit unserer Harnstoff-Konzentration.

Wenn also die verschiedenen von uns angestellten Prüfungen auch keine zahlenmäßig exakten Übereinstimmungen ergaben, so glauben wir doch, daß die Prüfungen befriedigend ausgefallen sind und daß damit das Problem der Tröpfchenbildung geklärt ist.

10. *Die natürlichen Nebeltröpfchen* weisen selbstverständlich gewöhnlich keine so hohen Konzentrationen auf. Hier ist die Luft bei Nebelbildung im allgemeinen gesättigt, wenn nicht übersättigt, so daß bei den geringen Konzentrationen, die wenige Kondensationskerne liefern, Gleichgewichtszustand herrschen kann. Über dem Meere jedoch, wenn die „Luft salzig schmeckt“, oder bei starker Rauchentwicklung scheint uns das Vorkommen von Tröpfchen ähnlich hoher Konzentration, wie sie in dieser Arbeit beobachtet wurden, nicht unwahrscheinlich.

11. *Zusammenfassung.* In Fortsetzung einer von einem von uns mit E. Geigl veröffentlichten Arbeit („RG“) wird das Problem der schwebenden Gleichgewichtströpfchen behandelt und festgestellt, daß die Dampfdruckerhöhung durch Kapillarkräfte nur bei allerkleinsten Tröpfchen (unter 10^{-4} cm) eine Rolle spielt, daß hingegen Feuchteunterschreitungen die Tröpfchengröße maßgebend beeinflussen.

Es wird ein Ansatz aufgestellt, der einen Zusammenhang gibt zwischen Konzentration und relativer Feuchte und der besagt, daß bei einer bestimmten Feuchte Tröpfchen jeder Größe im Gleichgewicht sein können, sobald sich die der Feuchte entsprechende Konzentration eingestellt hat.

Es wird die in RG beschriebene Anordnung genauer untersucht und insbesondere die Feuchte des die Tröpfchen tragenden Windes gemessen.

Die experimentelle Prüfung des Ansatzes liefert befriedigende Ergebnisse; zahlenmäßig exakte Prüfungsergebnisse können allerdings nicht erwartet werden, da bei so hohen Konzentrationen, wie sie bei den beobachteten Tröpfchen vorkommen, die Dampfdruckerniedrigung nicht mehr proportional der Konzentration angenommen werden darf.

(Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Universität
Freiburg i. Br.)

Das Spektrum normaler primärer Alkohole zwischen 14 000 und 9000 cm^{-1} *).

Von Josef Kreuzer.

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 5. September 1941.)

Die Absorption normaler primärer Alkohole im nahen Ultrarot (bis $1,1 \mu$) wird auf Grund genauer photoelektrischer Messungen untersucht und mit Substanzen verglichen, die ein OH-Spektrum oder aliphatisches CH-Spektrum ohne Überlagerung zeigen. Eigenfrequenzen innerhalb von Mehrfachbanden werden aus dem Verlauf des Brechungsindex ermittelt. Die Deutung des Alkoholspektrums gelingt im wesentlichen mit der Annahme, daß die Verstimmung der CH-Frequenzen durch Kopplung gering ist und die beobachtete Aufspaltung hauptsächlich auf der konstitutionellen Verschiedenheit einzelner CH_2 - und CH_3 -Gruppen beruht. Das Proportionalitätsgesetz für die Integralabsorption ist weitgehend erfüllt. Eine Änderung der Maximaextinktion bei der Verdünnung in Tetrachlorkohlenstoff kann für die CH-Banden nicht festgestellt werden.

1. Das aliphatische CH-Spektrum.

Da vielatomige Molekeln an sich ein recht kompliziertes System gekoppelter Oszillatoren darstellen, sollte man bei höheren Kohlenwasserstoffen ein außerordentlich verwickeltes und kaum entwirrbares Absorptionsspektrum, zumal in den Oberschwingungen, erwarten. Die Wirklichkeit erweist sich — gerade auch beim flüssigen Zustand — als viel einfacher, wie schon vor längerer Zeit durch umfangreiche photographische Messungen von Mecke mit seinen Mitarbeitern (1) erwiesen und von ihm auch theoretisch erklärt (2) worden ist. Seine Theorie besagt, daß die Kopplung der CH-Valenzschwingungen praktisch klein ist und nur eine geringe Verstimmung der Frequenzen hervorruft, die mit den Oberschwingungen noch abnimmt. Infolgedessen fallen die Absorptionsstellen von CH-Valenzen gleicher Konstitution meist so nahe zusammen, daß für sie alle nur je eine etwas verbreiterte Oberschwingungsbande wahrnehmbar bleibt. Alle Valenzen z. B. von CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen gleicher Konstitution beteiligen sich an je derselben CH_2 - bzw. CH_3 -Bande, die im Verhältnis der Kopplungsstärke verbreitert erscheint; die verbleibende Differenzierung der Banden ist daher den konstitutionellen Verschiedenheiten zuzuschreiben. Durch diese Erfahrung wird die Deutung der Oberschwingungsspektren sehr erleichtert,

*) Teil von D 25.

und wir werden sehen, daß durch den experimentellen Befund auch für die Deformations (δ)-Schwingungen eine ähnliche Regel angezeigt ist.

In solcher Weise ist das Spektrum der hier zu besprechenden Alkohole zu einem wesentlichen Teil schon von Ziegler an Hand photographischer Messungen (3) gedeutet worden. Die nun vorliegenden photoelektrischen Untersuchungen mit einem neu erstellten Spektrometer, das wir andernorts (4) beschrieben haben und dessen Kontrastschwelle bei 1⁰/₁₀₀ liegt, erlauben uns, das Bild noch zu verbessern und zu vervollständigen. Wir konnten in den wichtigsten Fällen neben der Absorption auch den Verlauf des Brechungsindex ermitteln. Das hierbei angewendete Verfahren, dessen Beschreibung einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben soll, gestattete zwar noch keine Absolutbestimmung des Brechungsindex, d. h. die Ergebnisse sind vorläufig nur qualitativ, und der Maßstab der Kurven ist willkürlich; wohl aber ermöglichen sie, die Stellen anomaler Dispersion und somit die Eigenfrequenzen innerhalb stark überlagernder Bandengruppen festzustellen, deren Absorptionsspektrum sich nicht mehr auflösen läßt. So kann man bei verbreiterten Banden oft entscheiden, ob eine kontinuierliche Verbreiterung oder aber eine diskrete Folge von Teilbanden vorliegt.

Im folgenden sind die Ergebnisse der Absorptionsmessungen immer durch den *dekadischen* Extinktionskoeffizienten ε ausgedrückt, der nach der Beziehung

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$$

berechnet ist, wobei c die Konzentration in Mol/Liter und d die Schichtdicke in cm bedeutet¹⁾. Da in dem Spektrum der hier untersuchten Substanzen keine völlig absorptionsfreie Stelle vorkommt, wurde als Absorption nur das gerechnet, was über den Bandenuntergrund, d. h. die Stellen minimaler Extinktion in der Umgebung der Hauptbanden, hinausgeht. Daß die Extinktionskoeffizienten nur relativ zu verstehen sind, wurde auch bei der graphischen Darstellung zum Ausdruck gebracht. Eine Korrektur auf die Spaltbreite σ ist nicht vorgenommen, dagegen aber die Spaltbreite eingezeichnet. Die Temperatur während der Messung betrug $19 \pm 1^{\circ} \text{C}$.

Zunächst zeigt Fig. 1, 2, 3 und 4 das typische Spektrum aliphatischer CH-Bindungen am Beispiel des Hexans und des Cyclohexans, obgleich diese Substanzen nicht in der gewünschten Reinheit zur Verfügung standen, insbesondere das Hexan nur als Gemisch verschiedener Isomere und noch etwas verunreinigt mit anderen Kohlenwasserstoffen. Dennoch vermögen sie die Eigenart des aliphatischen CH-Spektrums anschaulich vorzuführen.

¹⁾ Diese war 10 und 20 cm, je nach Konzentration.

Man erkennt die Oberschwingungen der CH-Valenzen mit ihren Hauptmaxima bei 10840 bzw. 10965 cm^{-1} (4 ν) und 13240 bzw. 13400 cm^{-1} (5 ν). Beim Hexan dürfte das Hauptmaximum den CH_3 -Gruppen, das Nebenmaximum bei 10780 und 13180 cm^{-1} den CH_2 -Gruppen zuzuschreiben sein, also eine konstitutionelle Aufspaltung vorliegen, die erwartungsgemäß

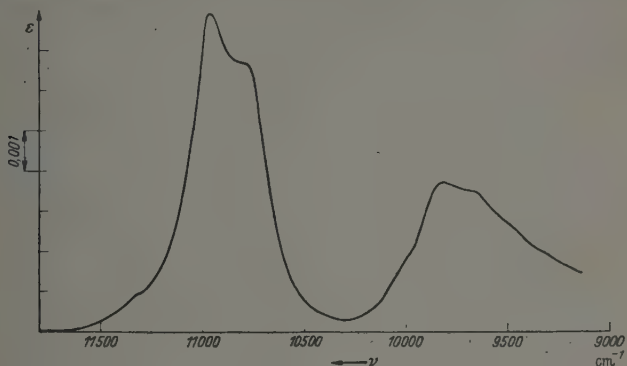


Fig. 1.

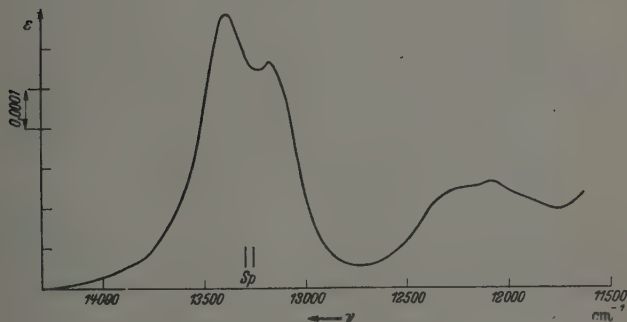


Fig. 2.

Fig. 1 und 2. Molare Extinktion des Hexans.

von Oberschwingung zu Oberschwingung größer wird. In gleicher Weise ist zu verstehen, daß die Absorption des Cyclohexans (mit lauter CH_2) im Mittel auch nach kleineren Frequenzen verschoben erscheint. Eine Erklärung der hier ebenfalls gefundenen Aufspaltung (die in der vierten Oberschwingung undeutlicher wird) läßt sich noch nicht geben.

Neben den großen Banden finden sich kleinere Begleiter, für beide Oberschwingungen in nahezu gleichem Abstand, deren Gestalt durchaus der größeren Bande ähnlich ist, was bei den Alkoholen noch deutlicher

werden wird. Errechnet man ihre Entfernung von der jeweils nächsten nach niedrigen Frequenzen zu gelegenen CH-Hauptbande, so erhält man den mittleren Betrag von 1400 cm^{-1} . Diese Frequenz entspricht aber einer δ (CH)-Schwingung, so daß wir es offenbar mit Kombinationsschwingungen

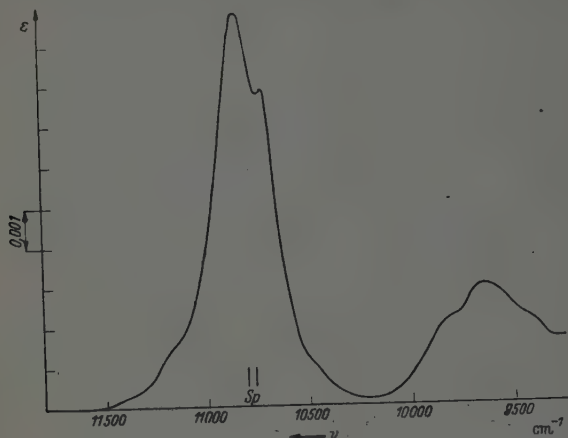


Fig. 3.

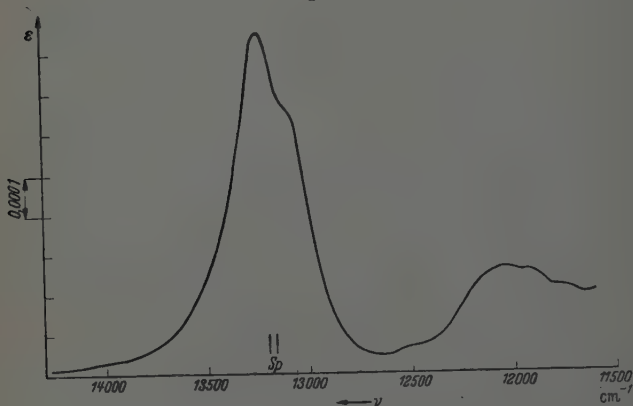


Fig. 4.

Fig. 3 und 4. Molare Extinktion des Cyclohexans.

von der Form $n \cdot \nu + \delta$ zu tun haben. Bekräftigt wird unsere Auffassung durch das ganz analoge OH-Spektrum beim Wasser (siehe unten). Kombinationen $n \cdot \nu + 2\delta$ lassen sich nicht mehr nachweisen, da sie äußerst schwach sind und zudem mit den Schwingungen $(n + 1) \cdot \nu$ nahe zusammen-

fallen. Die bemerkenswerte Formgleichheit der Kombinationsbanden mit den Hauptbanden deutet an, daß auch für die δ -Schwingung, wie schon erwähnt, die Regel von der geringen Kopplungsaufspaltung gilt.

Unmittelbar an die Banden $n \cdot \nu$ schließen sich nach höheren Frequenzen noch weitere sehr schwache Banden (Nebenbanden) an, deren erste und intensivste für die dritte Oberschwingung den mittleren Abstand 400 cm^{-1} vom Hauptmaximum zeigt; in der vierten Oberschwingung sind es nahezu 500 cm^{-1} . Auch da entspricht die Theorie (2) der Beobachtung.

Die Integralabsorption für die Banden $n \cdot \nu$ nimmt von der dritten zur vierten Oberschwingung im Verhältnis $1 : (9,8 \pm 0,2)$ ab.

2. Das OH-Spektrum.

Die Eigenart der OH-Absorption zeigt sich — ohne störende Überlagerung — z. B. beim Phenol und beim Wasser, das erste in Tetrachlorkohlenstoff gelöst (Fig. 5 und 6). Die „scharfe OH-Bande“ des Phenols bei 10920 cm^{-1} (3ν) und 13410 cm^{-1} (4ν), deren Zugehörigkeit zu den freien, unassoziierten Einermolekeln wohl außer Zweifel steht, ist nach der niederfrequenten Seite von einer breiten Absorption gefolgt, die ebenso sicher den Mehrfachkomplexen zuzuordnen ist, und deren unvermittelt einsetzendes Maximum dicht bei der „scharfen OH-Bande“ liegt. Hieraus muß man schließen, daß diese „Assoziationsbande“, wenigstens zum Teil, auch aus scharfen Banden besteht, die aber so dicht liegen, daß man sie nicht trennen kann. Ob es daneben noch breite strukturlose Banden gibt, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

Durchaus ähnlich ist das Spektrum des Wassers (Fig. 5 und 6), doch vermißt man die scharfe Bande. Wenngleich die Assoziation bei der hohen Konzentration des Wassers erheblich sein muß, so müßte dennoch ein feststellbarer Anteil freischwingender OH-Valenzen vorhanden sein. Daß dies wirklich zutrifft, beweist der Verlauf des Brechungsindex (Fig. 7): Um die Frequenz 10450 cm^{-1} tritt anomale Dispersion auf, obwohl die Absorptionskurve dort keine Eigenfrequenz erkennen läßt. Wiederum bietet sich als einzige Erklärung die Annahme, daß Überlagerung mehrerer scharfer Banden vorliegt. Den Brechungsindex weiter zu verfolgen, als in der Abbildung wiedergegeben ist, gelang zunächst nicht, wird aber später möglich sein. Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir die Frequenz 10450 cm^{-1} als 3ν den freien OH-Valenzen des Wassers zuweisen. Sie unterscheidet sich nur wenig von der des Methanols.

Zum Unterschied von Phenol hat das Wasser bei etwa 12000 cm^{-1} noch eine weitere Häufungsstelle von Banden, die — im Anschluß an die

vollständig durchgeführte Analyse des Dampfspektrums (5) — eindeutig als Kombination $3\nu + \delta$ zu deuten ist. Die Frequenzverschiebung gegenüber dem Dampf ist wie in der zweiten Oberschwingung rund -150 cm^{-1} .

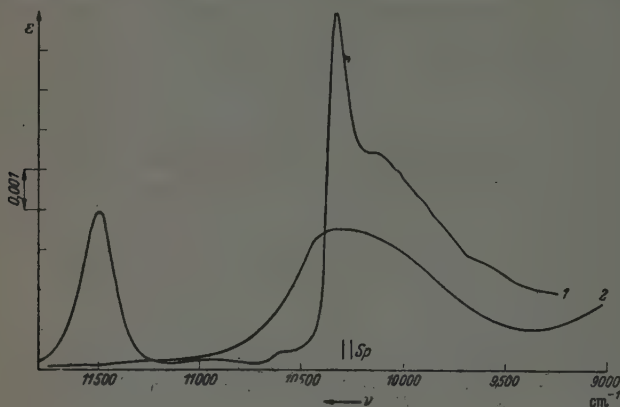


Fig. 5.

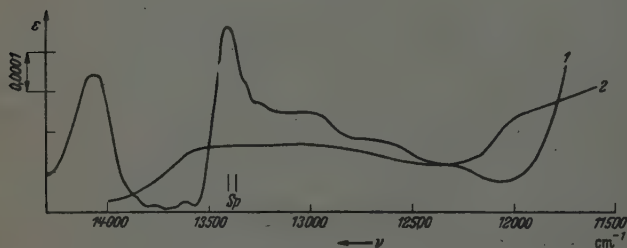


Fig. 6.

Fig. 5 und 6. Molare Extinktion 1. des Phenols (3,2 molar in COI_4); 2. des Wassers.

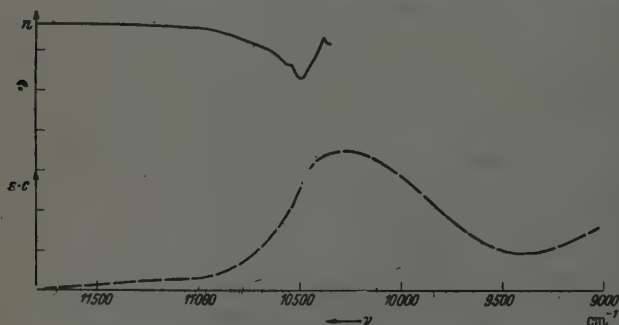


Fig. 7. Verlauf der Extinktion und des Brechungsindex beim Wasser.

Die Intensitätsabnahme der OH-Bande von der zweiten zur dritten Oberschwingung beträgt sehr genau 1:20. Auffällig ist die geringe molare Integralabsorption des Wassers, verglichen mit Phenol, obgleich zu einem

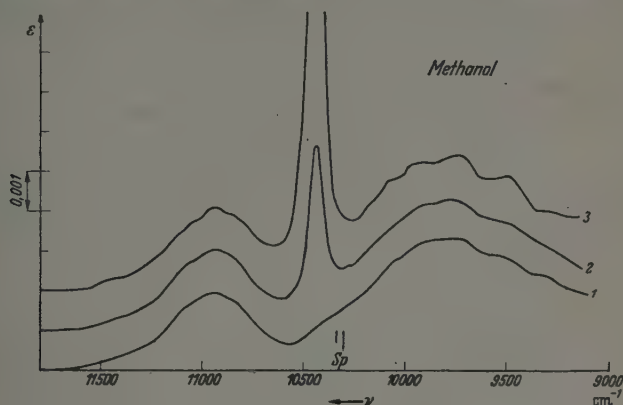


Fig. 8.

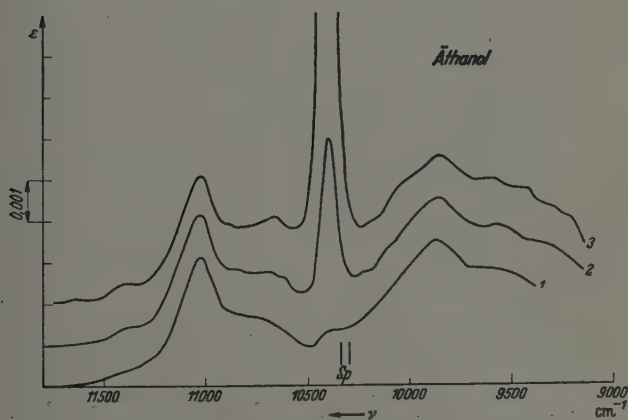


Fig. 9.

Fig. 8 bis 13. Molare Extinktion der ersten sechs normalen primären Alkohole:
1. unverdünnt; 2. 3,2 molar in CCl_4 ; 3. 0,8 molar in CCl_4 .

Mol Wasser die doppelte Zahl von OH-Valenzen gehört, so daß entweder viel kleinere Übergangsmomente anzunehmen sind, oder aber ein Teil der OH-Schwingungen als völlig unterdrückt gelten muß.

3. Das Spektrum bei normalen Alkoholen.

Das OH-Spektrum der Alkohole ist von anderer Art, was in dem hier gemessenen Bereich infolge Überlagerung durch CH-Banden nur undeutlich zu erkennen ist. Wir verweisen deshalb auf die Absorptionskurven von

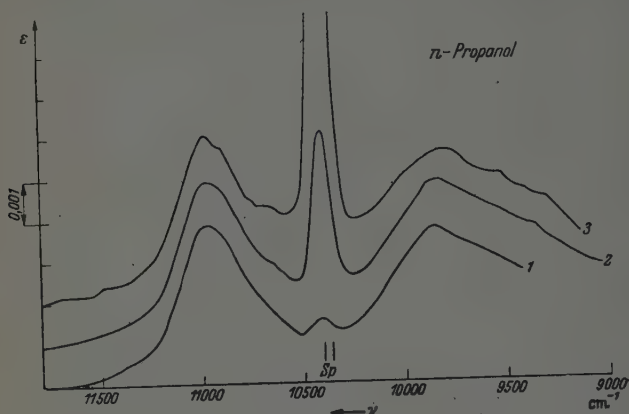


Fig. 10.

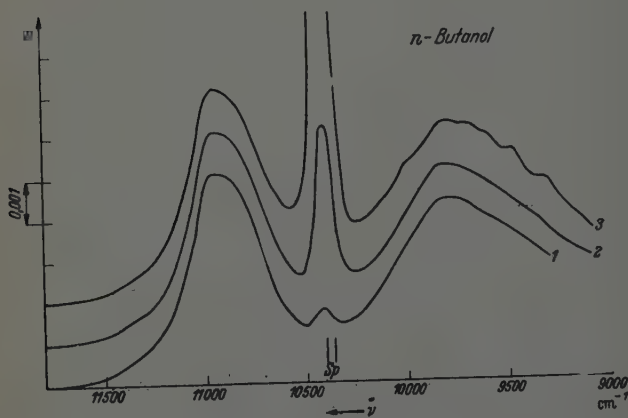


Fig. 11.

Errera und Mitarbeitern (6) für die Grundschiwingung des Äthanols. Die Entfernung des Maximums der Assoziationsbande von der scharfen Bande ist dort ungefähr 900 cm^{-1} (in unserer dritten Oberschwingung anscheinend 500 cm^{-1}), und somit erheblich größer als bei Phenol und Wasser; entsprechend muß auch die Energieaufnahme bei der Assoziation größer sein

und der Assoziationsvorgang überhaupt anders verlaufen, worüber schon an anderem Ort berichtet ist (4).

Die Fig. 8 bis 19 geben die Absorption normaler primärer Alkohole wieder. Zuerst ist die konzentrierte Substanz zwei Lösungen in Tetrachlor-

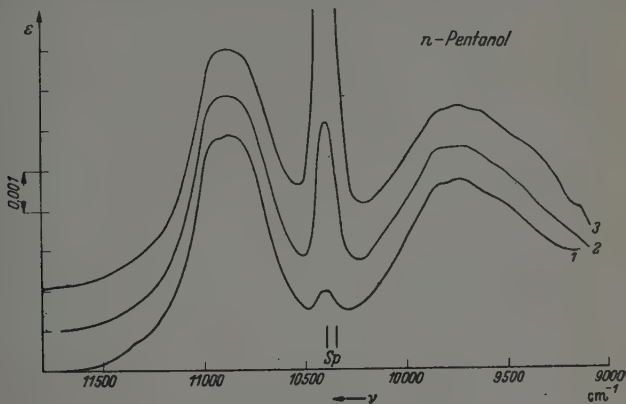


Fig. 12.

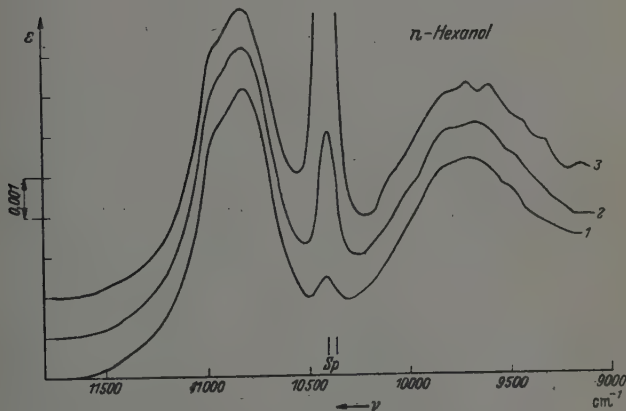


Fig. 13.

kohlenstoff gegenübergestellt, alsdann die Absorptionskurve mit dem Verlauf des Brechungsindex (in willkürlichem Maßstabe) verglichen und schließlich die Reihe der konzentrierten Alkohole gemeinsam in zwei Oberschwingungen gezeigt. Die Kurven für n-Pentanol und n-Hexanol sind nur qualitativ zu werten, da die Reinheit dieser Substanzen mangelhaft war.

Man erkennt nach dem Obigen die CH-Schwingungen 4ν und 5ν in den Banden bei 11000 und 13400 cm^{-1} , die Kombinationsschwingungen $3\nu + \delta$ und $4\nu + \delta$ bei 9900 und 12900 cm^{-1} . Mit dem Maximum bei etwa 10000 cm^{-1} unterlagert sich die OH-Assoziationsbande. Die scharfen

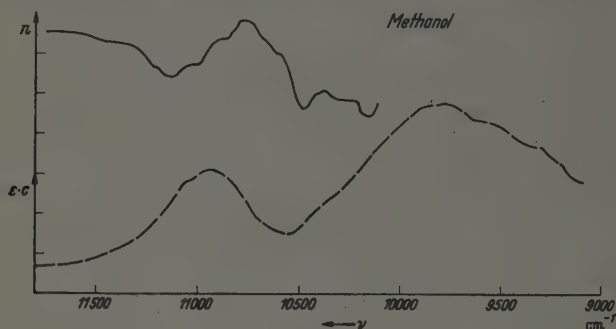


Fig. 14.

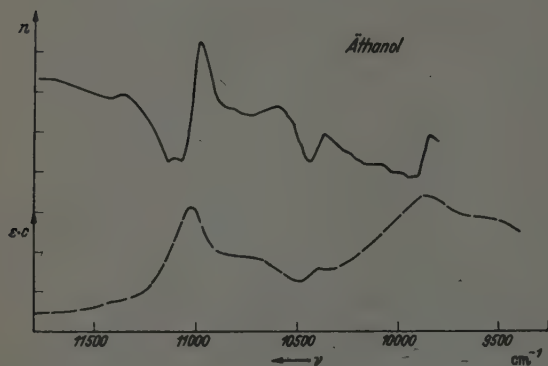


Fig. 15.

Fig. 14 bis 17. Verlauf der Extinktion und des Brechungsindex für die ersten vier normalen Alkohole.

OH-Banden liegen bei 10400 cm^{-1} (3ν) und 13500 cm^{-1} (4ν). Im letzteren Falle treffen sie gerade mit den CH-Banden 5ν zusammen und sind kaum angedeutet. Die Struktur der CH-Bande normaler Alkohole ist, wie bereits von Ziegler gezeigt wurde, durch die konstitutionelle Verstimmung zwischen CH_2 - und CH_3 -Gruppen bedingt, die wir schon bei den gewöhnlichen Kohlenwasserstoffen antrafen, hier aber durch den Einfluß des Hydroxyls verstärkt wird, derart, daß die ihm zunächst liegende CH_2 -Gruppe in ihrer Absorption am weitesten nach kleinen Frequenzen verschoben

erscheint. Die Verschiebung dürfte bei der freien und bei der assoziierten Molekel etwas verschieden sein, so daß noch eine Verbreiterung, vor allem der stärkst verstimten Bande resultiert. Auf eine besondere Bezeichnung („CH-Assoziationsbande“) wird man besser verzichten, da der Unterschied

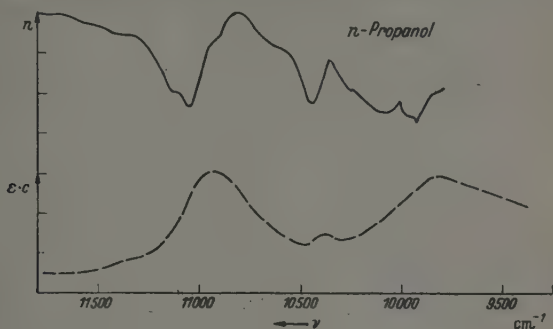


Fig. 16.

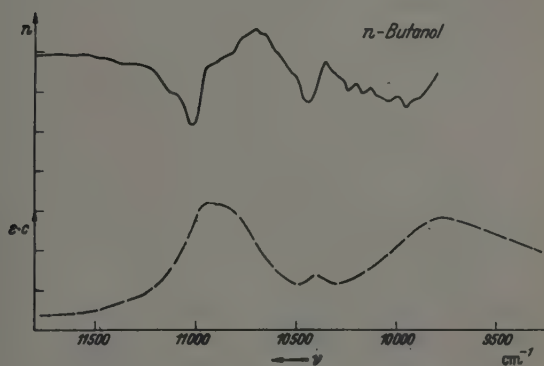


Fig. 17.

nicht so groß ist und die Teilbanden sich doch nicht trennen lassen. Bei Verdünnung zeigt sich nun in der Tat ein Schärferwerden der CH_2 -Banden: Die CH-Absorption gewinnt Struktur.

Die Lage der einzelnen CH_3 - und CH_2 -Frequenzen konnten wir für die dritte Oberschwingung bis zum n-Butanol einschließlich aus der anomalen Dispersion ermitteln. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben. Eine entsprechende Analyse gelang in der vierten Oberschwingung und den Kombinationsschwingungen noch nicht; Frequenzbestimmungen aus der Absorptionskurve allein sind zum Teil unsicher.

Einen Sonderfall bedeutet die CH-Absorption des Methanols, welche im Vergleich zu anderen CH_3 -Banden durch ihre Breite auffällt. Wieder lehrt uns die Art der anomalen Dispersion, daß eine Aufspaltung in drei ungefähr gleichstarke Teilbanden besteht (Fig. 14 und Tabelle 3), deren

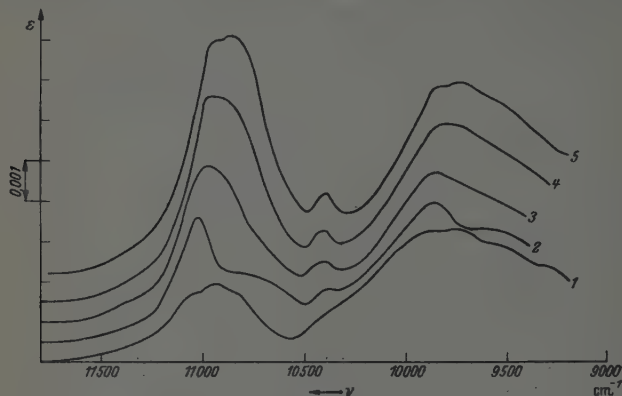


Fig. 18.

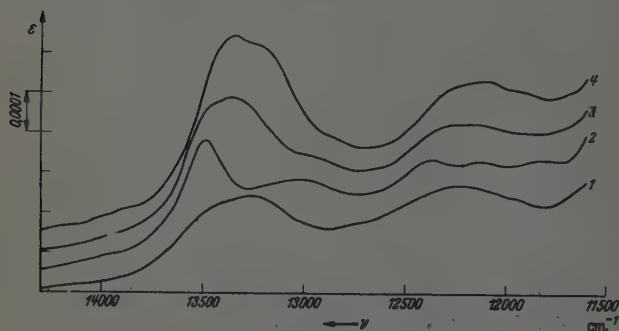


Fig. 19.

Fig. 18 und 19. Vergleich der Spektren verschiedener konzentrierter Alkohole:
1. Methanol; 2. Äthanol; 3. n-Propanol; 4. n-Butanol; 5. n-Pentanol.

Ursache in der unmittelbar benachbarten Hydroxylgruppe zu suchen sein wird, ohne daß ich angeben ließe, wie die Aufspaltung zustande kommt. Merkwürdig ähnlich ist wiederum die Kombinationsbande. Gegen den Gedanken an eine Rotationsstruktur spricht die unaufgespaltene OH-Bande.

Die δ -Werte der Deformationsschwingungen sind aus den Banden $4\nu + \delta$ und 4ν unmittelbar, aus den Banden $3\nu + \delta$ in Verbindung mit extrapolierten 3ν -Frequenzen berechnet. Die Übereinstimmung kann als befriedigend gelten.

Tabelle 1. CH_3 -Banden. (Frequenzen in cm^{-1} .)

	$3\nu + \delta$	δ	4ν	$4\nu + \delta$	δ	5ν
Äthanol	9870	1430	11 025	12 400	1375	13 500
n-Propanol	9860	1440	11 000	12 380	1380	13 470
n-Butanol	9850	1420	10 980	12 360	1380	13 400
n-Pentanol	9850		10 970			
Hexan	9810	1400	10 965	12 320	1355	13 400

 Tabelle 2. CH_2 -Banden.

	$3\nu + \delta$	4ν	$4\nu + \delta$	δ	5ν
Äthanol	9500	10 660	(12 000) ¹⁾	(1340)	13 000
n-Propanol		10 880	(12 100)	(1320)	13 320
		10 650			
n-Butanol	9720	10 880	(12 100)	(1320)	13 250
		10 800			
		(10 650)			
Hexan	9630	10 780	12 100	1320	13 180
c-Hexan	9650	10 840	12 060	1220	13 240
		10 710	11 920	1210	13 080

Die Frage, ob die Höhe der CH-Absorption sich mit der Verdünnung ändert (wie beim Phenol), kann negativ beantwortet werden. Darüber gibt Tabelle 5 Aufschluß, worin die Maximaextinktion bei verschiedenen Verdünnungen verzeichnet ist: Die Abweichungen halten sich innerhalb der Meßfehler. Die gleiche Tabelle enthält die Integralabsorption für die CH-Bande 4ν . Zur Ausmessung war es notwendig, den mutmaßlichen Verlauf der CH-Banden an der langwelligen Seite zu ergänzen, wodurch eine gewisse Willkür und somit ein größerer Fehler in die Zahlen hereinkommt.

Das Gesetz der Proportionalität zwischen Integralabsorption und Anzahl der CH-Bindungen (7) ist für hinreichend reine Substanzen recht gut erfüllt (Fig. 20), während, wie zu erwarten war, die Werte für die unreinigten Substanzen n-Pentanol, n-Hexanol und Hexan etwas zu klein ausfallen.

Die vierte Oberschwingung ebenso auszumessen, hat wegen der Beteiligung von OH-Banden an der Gesamtaborption wenig Sinn. Es besteht aber keine Veranlassung anzunehmen, daß die Abnahme von der dritten Oberschwingung zur vierten in anderem Verhältnis erfolgt, als bei den oben besprochenen Kohlenwasserstoffen. Für 4ν ist die Absorptionsstärke pro CH-Bindung 3,0 Liter/Mol $\cdot \text{cm}^2$, woraus wir für 5ν den Betrag von 0,31 Liter/Mol $\cdot \text{cm}^2$ errechnen.

¹⁾ Die eingeklammerten Werte sind nur geschätzt.

Tabelle 3.
OH-Banden des Methanols.

$3\nu + \delta$	4ν	$4\nu + \delta$	δ	5ν
9930	11 060			(13 420)
9750	10 940	(12250)	(1310)	13 290
9480	10 830			(13 150)

Tabelle 4.
Frequenzen 3ν der freien OH-Bindungen.

	Konzentriert ¹⁾	Lösung
Wasser	10 450	10 480
Methanol	10 430	10 445
Äthanol	10 410	10 405
n-Propanol	10 410	10 420
n-Butanol	10 405	10 415
Phenol		10 320

Tabelle 5.
Maximalexextinktion und Integralabsorption der Banden 4ν (OH).

	Maximalexextinktion bei verschiedenen Konzentrationen (Mol/Liter)							$\int \epsilon d\nu$
	unverd.	6,4	3,2	1,6	0,8	0,4	0,2	0,1
Methanol . .	0,001 93	0,001 98	0,002 00	0,001 98	0,002 06	0,001 94	0,0019	0,0023
Äthanol . . .	0,003 10	0,003 12	0,003 09	0,003 10	0,003 04	0,003 00	0,0029	0,0028
n-Propanol .	0,003 86	0,003 94	0,003 95	0,003 94	0,004 02	0,003 85	0,0038	0,0045
n-Butanol . .	0,005 11	0,005 04	0,005 10	0,005 16	0,005 14	0,005 14	0,0051	0,0050
n-Pentanol .	0,005 87		0,005 86		0,006 02			3,12
n-Hexanol . .	0,007 15		0,007 20		0,007 18			3,57
Hexan	0,007 96							3,55
c-Hexan . . .	0,009 74							3,74

¹⁾ Aus der anomalen Dispersion ermittelt.

Die Frequenzen der scharfen OH-Bande in der zweiten Oberschwingung für konzentrierte und verdünnte Alkohole gibt Tabelle 4. Ein Einfluß des Tetrachlorkohlenstoffs auf die freie OH-Schwingung ist nicht mit Sicherheit nachzuweisen; ob die kleinen Unterschiede zwischen den Frequenzbestimmungen in konzentrierten und in gelösten Substanzen reell sind,

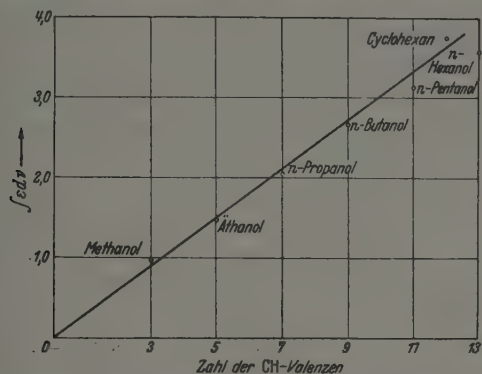


Fig. 20. Proportionalität zwischen Integralabsorption und Anzahl der CH-Valenzen verschiedener aliphatischer Verbindungen.

bleibt zweifelhaft. Daß die Gesamtabsorption der Assoziationsbande auch für Alkohole kleiner ist als für Phenol, kann man trotz überlagernder Kombinationsbanden erkennen.

Diese Arbeit beende ich mit einem Dank vor allem an meinen verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Mecke, nach dessen Anweisung sie begonnen und mit dessen steter Aufmerksamkeit und Förderung sie durchgeführt worden ist. — Wertvolle Anregungen danke ich Herrn Dr. R. Ziegler; öftere Diskussion mit Herrn Dr. H. Kempter verhalf zur Klärung mancher Teilfragen. — Unterstützt worden sind die Untersuchungen von der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft, wofür auch an dieser Stelle besonders gedankt sei.

Literatur.

- 1) B. Timm u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **98**, 363, 1935; R. Mecke u. O. Vierling, ebenda **96**, 559, 1935; P. Gänswein u. R. Mecke, ebenda **99**, 189, 1936; O. Vierling u. R. Mecke, ebenda **99**, 204, 1936. — 2) R. Mecke, ebenda **99**, 217, 1936. — 3) R. Ziegler, ebenda **116**, 716, 1940. — 4) J. Kreuzer u. R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **49**, 309, 1941. — 5) R. Mecke, ZS. f. Phys. **81**, 313, 1933. — 6) Z. B. J. Errera u. H. Sack, Trans. Faraday Soc. **34**, 728, 1938. — 7) B. Timm u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **98**, 365, 1935.

(Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.)

Zur Statistik der Isotopenverteilung in kondensierten Partikeln.

Von Ludwig Holleck.

(Eingegangen am 11. September 1941.)

In Ergänzung des mathematischen Teiles einer vorangegangenen Arbeit, die sich mit der Frage der Möglichkeit einer partiellen Isotopentrennung auf Grund von Dichteschwankungen kondensierter Partikel befaßte, wird, nach Allgemeinerfassung des der Statistik der Isotopenverteilung zugrunde liegenden Wahrscheinlichkeitsproblems, auf einen Weg hingewiesen, der zu einer integralen Bestimmung von Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten kondensierter Teilchen innerhalb bestimmter isotopischer Zusammensetzungsgrenzen führt.

Ausgehend von statistischen Berechnungen wurden vor kurzem¹⁾ die Voraussetzungen für eine Isotopentrennung auf Grund von Dichteschwankungen kondensierter Teilchen diskutiert. Im folgenden wird ein ergänzender Nachtrag zu dem mathematischen Teil dieser Veröffentlichung gebracht, da sich durch Allgemeinerfassung des der Berechnung zugrunde liegenden Wahrscheinlichkeitsproblems einige Vereinfachungen für die Ermittlung der Häufigkeitsverteilung, wie auch eine Integrationsmöglichkeit zwecks Bestimmung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Partikeln innerhalb bestimmter Zusammensetzungsgrenzen ergeben. Auf den physikalischen Inhalt und die Schlußfolgerungen dieser Arbeit braucht in diesem Zusammenhang nicht weiter eingegangen zu werden, da diese durch die folgenden Ausführungen nicht berührt werden.

In der zitierten Arbeit wurde von einer beschränkten Anzahl n von zur Auswahl stehenden Bausteinen (Atomen) ausgegangen [davon a der Teilchenart I_a und b der Teilchenart I_b (verschiedene Isotope)], die zum Aufbau von Teilchen bestimmter Größe — dort gleich der Anzahl der seltener vorhandenen Teilchenart a — dienen.

Verallgemeinert man nun den Ansatz, indem aus beliebigen n Atomen ($n = a + b$) Teilchen der Größe v , bestehend aus x Isotopen I_b und $(v - x)$ Isotopen I_a , gebildet werden, so gelangt man für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von x Isotopen I_b in Teilchen der Größe v zu dem Ausdruck:

$$w_v(x) = \frac{\binom{a}{v-x} \binom{b}{x}}{\binom{n}{v}} = \frac{a! b! v! (n-v)!}{(v-x)! (a-v+x)! x! (b-x)! n!} \quad (\text{I})$$

¹⁾ L. Holleck, ZS. f. Phys. 116, 624, 1940.

Ist die Anzahl n der zur Auswahl stehenden Atome sehr groß, was in der Praxis stets der Fall ist, so gelangt man unter Bezeichnung der Ausgangshäufigkeiten der vorhandenen Isotopen (I_a, I_b) mit h_a und h_b ($h_a + h_b = 1$) zu der Gleichung¹⁾:

$$w_\nu(x) = \binom{\nu}{x} h_a^{\nu-x} h_b^x = \frac{\nu!}{x! (\nu-x)!} h_a^{\nu-x} h_b^x. \quad (\text{II})$$

Soll die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Teilchen bis zu einer bestimmten Dichteabweichung aufgesucht werden, allgemein in bestimmten Grenzen von x_1 bis x_2 , so ist eine Summation der nur für ganzzahlige x -Werte definierten Funktion erforderlich.

$$W_\nu(x) = \sum_{x_1}^{x_2} w_\nu(x). \quad (\text{III})$$

Wird schon das Berechnen von $w_\nu(x)$ -Werten bei größeren ν nach Gleichung (II) umständlich und zeitraubend, so ist eine Summation über einen größeren Bereich solcher Wahrscheinlichkeiten nach (III) praktisch undurchführbar. Für große ν existiert jedoch die stetige, integrierbare Laplacesche Näherungsfunktion, nach der sich $w_\nu(x)$ ergibt zu

$$w_\nu(x) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu h_a h_b}} e^{-\frac{(x-\nu h_b)^2}{2\nu h_a h_b}}, \quad (\text{IV})$$

und

$$W_\nu(x) \sim \int_{x_1}^{x_2} w_\nu(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu h_a h_b}} e^{-\frac{(x-\nu h_b)^2}{2\nu h_a h_b}} dx. \quad (\text{Va})$$

Setzt man für $\frac{x-\nu h_b}{\sqrt{2\nu h_a h_b}} = y$, so erhält man das Integral in der Form:

$$\begin{aligned} W_\nu(x) &\sim \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{y_1}^{y_2} e^{-y^2} dy = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left\{ \int_{y_1}^{y_2} e^{-y^2} dy - \int_0^{y_2} e^{-y^2} dy \right\} \\ &= \frac{1}{2} (\Theta_1 - \Theta_2). \end{aligned} \quad (\text{Vb})$$

Das Gaußsche Fehlerintegral Θ , das sich von dem vorangehenden Integral nur um den Faktor 2 unterscheidet, findet man für nicht zu große y -Werte in Funktionentafeln tabelliert²⁾.

¹⁾ Über die Formeln (II), (IV), (V) und (VI) siehe Ausführungen in R. v. Mises, Wahrscheinlichkeitsrechnung. Leipzig u. Wien, Deuticke, 1931. — ²⁾ Tafel der Werte des Gaußschen Integrals nach L. Bachelier in v. Mises, l. c., ferner in Jahnke-Emde, Funktionentafeln (Berlin u. Leipzig, Teubner, 1933), wo auch weitere, umfangreichere Tafeln für dieses Integral zitiert sind.

Für große y , also in Fällen einer Zusammensetzung weit von der mittleren, nähert sich das Θ -Integral dem Grenzwert 1. Man ist dann auf eine Berechnung aus einer asymptotischen Entwicklung bzw. auf eine asymptotische Abschätzung des Integrals angewiesen. Letztere ergibt sich in erster Näherung für Θ ¹⁾:

$$\Theta \approx 1 - \frac{e^{-y^2}}{y\sqrt{\pi}}. \quad (\text{VI})$$

Herrn Prof. Dr. G. Doetsch, Freiburg i. Br., und Herrn Doz. Dr. J. Meixner, Berlin, danke ich bestens für wertvolle Hinweise.

¹⁾ Siehe Fußnote 1, S. 341.

Zur Theorie des zylindrisch-parabolischen Spiegels.

Von Wilhelm Magnus.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1941.)

Es wird das Verhalten der elektromagnetischen Welle untersucht, die im Innern eines parabolischen Zylinders von vollkommener elektrischer Leitfähigkeit unter der Wirkung einer leuchtenden Brennnlinie entsteht. Die strenge Lösung der zugehörigen Randwertaufgabe der Wellengleichung wird in Form einer Reihe gegeben, die für den praktisch interessierenden Fall von gleicher Größenordnung der Brennweite und der Wellenlänge gut diskutiert werden kann und insbesondere eine numerisch auswertbare Formel für den Strahlungswiderstand pro Längeneinheit der Brennnlinie liefert.

Einleitung. Die strenge Behandlung der Fragen von Beugung und Reflexion elektromagnetischer Wellen ist bisher nur in den Fällen gelungen, in denen die beugende Fläche eine Fläche zweiter Ordnung oder die Ausartung einer solchen ist, da die Wellengleichung nur in elliptischen Koordinaten separierbar ist. Jedoch erfordert auch der Ansatz der Trennung der Veränderlichen in jedem Spezialfall noch besondere Untersuchungen. Für den Fall zweidimensionaler, d. h. von einer Koordinate unabhängiger Wellen im Innern eines parabolischen Zylinders wurden die allgemeinen Grundlagen an anderer Stelle¹⁾ durch eine Integraldarstellung der Lösung der zugehörigen Randwertaufgabe gegeben. Im folgenden wird nun aus dieser Integraldarstellung in einem praktisch interessierenden Spezialfall mit Hilfe eines in ähnlicher Form auch sonst benutzten Verfahrens²⁾ eine Reihendarstellung der Lösung abgeleitet, die eine eingehende Diskussion derselben gestattet.

Im einzelnen enthält Abschnitt 1 die notwendigen Bezeichnungen; in Abschnitt 2 wird eine Integraldarstellung der Lösung angegeben und in eine Reihendarstellung umgewandelt, welche in Abschnitt 3 näher diskutiert wird und insbesondere eine Formel für den Strahlungswiderstand pro Längeneinheit der Brennnlinie liefert; Abschnitt 4 enthält dann einige Beiträge zur numerischen Auswertung der Resultate. Schließlich enthält Abschnitt 5 eine Studie über die „Funktionen des parabolischen Zylinders“, in der die wichtigsten Formeln zusammengestellt und, soweit sie nicht schon bekannt sind, kurz abgeleitet werden. Hierbei ergibt sich auch eine Darstellung des Hertzschen Vektors eines (unendlich kurzen) Dipols im leeren Raum durch die Funktionen des parabolischen Zylinders; diese Formel ist als Ausgangspunkt anzusehen für eine Behandlung der Strahlung, die von

¹⁾ W. Magnus, Jahresbericht der Deutschen Mathematikervereinigung **50**, 140–161, 1940. — ²⁾ Siehe G. N. Watson, Proc. Roy. Soc. London (A) **95**, 83–99, 546–563, 1918/19; H. Buchholz, Ann. d. Phys. (5) **39**, 81–128, 1941.

einem in der Brennnlinie eines zylindrisch parabolischen Spiegels befindlichen Hertzschen Dipol ausgesandt wird.

1. Formulierung der Aufgabe und Bezeichnungen.

Es seien x, y, z rechtwinklig-kartesische Koordinaten im Raum. Die z -Achse sei Brennnlinie eines parabolischen Zylinders mit der Brennweite f . Die Wirkung der leuchtenden Brennnlinie (ohne Anwesenheit des spiegelnden Zylinders) wird dadurch beschrieben, daß von ihr ein elektromagnetisches Feld ausgeht, dessen elektrische Feldstärke überall parallel der z -Achse ist und abgesehen von einem gleich 1 gesetzten Amplitudenfaktor die Größe

$$E_0 = e^{i\omega t} H_0^{(2)}(\kappa \sqrt{x^2 + y^2})$$

besitzt, wobei t die Zeit, ω die Kreisfrequenz, $2\pi/\kappa = \lambda$ die Wellenlänge der ausgesandten Strahlung und $H_0^{(2)}$ die zweite Hankelsche Funktion vom Index Null bedeutet. Die Brennnlinie sendet also eine „Zylinderwelle“ aus.

Führt man nun in der x, y -Ebene parabolische Koordinaten ξ, η ein durch die Beziehungen

$$x = \kappa^{-1} \xi \eta, \quad y = \kappa^{-1} \frac{\xi^2 - \eta^2}{2}, \quad (1)$$

so ergibt sich das elektromagnetische Feld im Innern des parabolischen Zylinders aus den folgenden Angaben:

Die elektrische Feldstärke besitzt nur in Richtung der z -Achse eine von Null verschiedene Komponente; diese werde mit

$$E e^{i\omega t} \quad (2)$$

bezeichnet; E hängt dann nur von x und y bzw. ξ und η ab und hat die Gestalt

$$E = -u(\xi, \eta) + H_0^{(2)}\left(\frac{\xi^2 + \eta^2}{2}\right), \quad (3)$$

wobei $\frac{\xi^2 + \eta^2}{2} \equiv \kappa \sqrt{x^2 + y^2}$ ist und die Funktion u durch die Lösung der folgenden Randwertaufgabe zu bestimmen ist: u ist im Innern der Parabel \mathfrak{P} , die von der x, y -Ebene aus dem parabolischen Zylinder ausgeschnitten wird, eine der „Ausstrahlungsbedingung¹⁾“ genügende Lösung der „Wellengleichung“

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \kappa^2 u = 0,$$

oder, in parabolischen Koordinaten

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2}\right) \frac{1}{\xi^2 + \eta^2} + u = 0, \quad (4)$$

und besitzt auf \mathfrak{P} dieselben Werte wie $H_0^{(2)}\left(\frac{\xi^2 + \eta^2}{2}\right)$. Die Parabel \mathfrak{P} sei definiert durch die Festsetzung

$$\eta = \pm \eta_0; \quad \eta_0 = \sqrt{2\kappa f};$$

¹⁾ Siehe A. Sommerfeld, Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-vereinigung 21, 309, 1912 oder § 2 in l. c.¹⁾ von S. 343.

es ist dann \mathfrak{P} eine in Richtung der positiven y -Achse geöffnete Parabel, bestehend aus den beiden Halbparabeln $\eta = +\eta_0$ und $\eta = -\eta_0$. Die parabolische Koordinate ξ habe stets einen nicht negativen Wert; diese Vorschrift ist notwendig, um eine eindeutige Koordinatenbestimmung zu erzielen, da die Gleichungen (1) sonst nicht eindeutig nach ξ und η auflösbar sind. Fig. 1 zeigt den Verlauf der Parabeln $\xi = \text{constans}$ und $\eta = \text{constans}$.



Fig. 1. Die Kurven $\xi = \text{constans}$ und $\eta = \text{constans}$ in der x, y -Ebene.
 $x = \xi \eta$, $y = \frac{1}{2} (\xi^2 - \eta^2)$.

Die Wellengleichung (4) in parabolischen Koordinaten besitzt Partikularlösungen $u_n(\xi, \eta)$, die noch von einem komplexen Parameter $n = \nu + i\mu$ abhängen und durch den Ansatz der Trennung der Veränderlichen gewonnen werden; wir setzen speziell

$$u_n(\xi, \eta) = e^{-i(\xi^2 + \eta^2)/2} \delta(\xi, n) \delta(\eta, -n-1), \quad (5)$$

wobei dann $\delta(\xi, n)$ als Funktion von ξ der Differentialgleichung

$$\delta'' + 2i(-\xi\delta' + n\delta) = 0 \quad (\delta' \text{ heißt } \frac{\partial \delta}{\partial \xi}) \quad (6)$$

genügt und im übrigen durch die Anfangsbedingungen

$$\delta(0, n) = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) 2^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{1-n}{2}\right)}; \quad \delta'(0, n) = (1+i) \frac{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right) 2^{(n-1)/2}}{\Gamma\left(\frac{-n}{2}\right)} \quad (7)$$

eindeutig bestimmt ist. Außer der Funktion δ führen wir noch eine weitere Lösung der Differentialgleichung (6) ein, nämlich die Funktion

$$p(\xi, n) = \pi^{-1/2} \Gamma\left(\frac{1-n}{2}\right) \Gamma\left(\frac{-n}{2}\right) e^{n\pi i/4} 2^{-(3n+4)/2} [\delta(\xi, n) + \delta(-\xi, n)]; \quad (8)$$

$p(\xi, n)$ ist demnach eine gerade Funktion von ξ . Schließlich definieren wir noch gewisse Funktionen $A_\mu(\xi)$, die von dem reellen Parameter μ abhängen und durch die Festsetzungen definiert sind: A_μ ist eine gerade Funktion von ξ ; es ist $A_\mu(0) = 0$ und A_μ genügt als Funktion von ξ der Differentialgleichung

$$A_\mu'' + (\xi^2 + 2\mu) A_\mu = 0. \quad (9)$$

Die Funktion A_μ hängt mit der Funktion p zusammen durch die Beziehung

$$A_\mu(\xi) = \frac{2^{1/2 - i\mu} e^{\pi i/8 - \pi \mu/4}}{\Gamma\left(\frac{1}{4} + i\frac{\mu}{2}\right)} e^{-i\xi^2/2} p\left(\xi, -\frac{1}{2} - i\mu\right); \quad (10)$$

sie ist für reelle Werte von ξ eine reelle Funktion, deren Verhalten für verschiedene Werte von μ in Abschnitt 4 kurz diskutiert wird.

2. Zwei Darstellungen der Lösung.

Wir gehen aus von der in Abschnitt 5 bewiesenen Integraldarstellung für die zweite Hankelsche Funktion vom Index Null und dem Argument $\propto \sqrt{x^2 + y^2}$ durch die Funktionen des parabolischen Zylinders. Es gilt nämlich

$$\left. \begin{aligned} & e^{i(\xi^2 + \eta^2)/2} H_0^{(2)}\left(\frac{\xi^2 + \eta^2}{2}\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2} \pi^{\frac{1}{2}}} \int_{\nu-i\infty}^{\nu+i\infty} \delta(\xi, n) \delta(\eta, -n-1) \Gamma\left(-\frac{n}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) dn \\ & \quad (n = \nu + i\mu, -1 < \nu < 0; \xi \geq 0, \eta \geq 0). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Hieraus ergibt sich die gesuchte Funktion $E(\xi, \eta)$ durch die Beziehung

$$\left. \begin{aligned} & \pi^2 \sqrt{2} e^{i(\xi^2 + \eta^2)/2} E(\xi, \eta) \\ &= - \int_{\nu-i\infty}^{\nu+i\infty} \delta(\xi, n) \left\{ \frac{p(\eta, -n-1)}{p(\eta_0, -n-1)} \delta(|\eta_0|, -n-1) - \delta(|\eta|, -n-1) \right\} \Gamma\left(-\frac{n}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) dn \\ & \quad (n = \nu + i\mu; -\frac{1}{2} < \nu < 0). \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

In der Tat wird nämlich $E = -u + H_0^{(2)}\left(\frac{\xi^2 + \eta^2}{2}\right)$ mit

$$u = \frac{1}{\sqrt{2} \pi^{\frac{1}{2}}} e^{-i/2(\xi^2 + \eta^2)} \int_{\nu-i\infty}^{\nu+i\infty} \delta(\xi, n) \frac{p(\eta, -n-1)}{p(\eta_0, -n-1)} \delta(|\eta_0|, -n-1) \Gamma\left(-\frac{n}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) dn, \quad (13)$$

und u hat ersichtlich nach (11) für $\eta = \pm \eta_0$ den Wert $H_0^{(2)}\left(\frac{\xi^2 + \eta_0^2}{2}\right)$, erfüllt also die Randbedingung. Daß u ferner im Innern von \mathfrak{P} überall der Differentialgleichung (4) genügt, wurde schon früher¹⁾ bewiesen und ergibt sich im übrigen ohne Mühe aus den Formeln (17), (20), (25) und (27a). Das Erfülltsein der Ausstrahlungsbedingung²⁾ ergibt sich ohne weiteres aus den Formeln (20) oder (25).

Der Integrationsweg in Formel (12) ist eine Gerade in der n -Ebene, die parallel zur imaginären Achse verläuft und eine ν -Abszisse zwischen $-\frac{1}{2}$ und 0 besitzt (vgl. Fig. 2). Der Integrand besitzt Pole, die auf drei Halbgeraden verteilt liegen, nämlich einmal auf der positiven ν -Achse an den Stellen $n = 0, 2, 4, \dots$, ferner auf der negativen ν -Achse an den Stellen $n = -1, -3, -5, \dots$ und schließlich auf einem Teil der Geraden

¹⁾ Siehe Fußnote 1, S. 343. — ²⁾ Siehe Fußnote 1, S. 344.

$n = -\frac{1}{2} + i\mu$, da dort Nullstellen der Funktion $p(\eta_0, -n-1)$ liegen, welche hier bis auf einen nicht verschwindenden Faktor gleich der Funktion $A_\mu(\eta_0)$ ist. Wir bezeichnen diejenigen Werte von μ , für die $A_\mu(\eta_0) = 0$ ist, mit

$$\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots;$$

die Zahlen μ_l ($l = 1, 2, 3, \dots$) hängen von η_0 ab, und es ist allgemein μ_l derjenige Wert von μ , für den η_0 die l -te Nullstelle von $A_\mu(\eta)$ ist. Die Zahlen μ_l bilden eine monoton über alle Grenzen wachsende Folge; sie genügen den aus (9) ableitbaren Ungleichungen

$$\begin{aligned} \left(\pi \frac{2l-1}{2\eta_0}\right)^2 &> 2\mu_l > \\ &> \left(\pi \frac{2l-1}{2\eta_0}\right)^2 - \eta_0^2. \end{aligned} \quad (14)$$

Es läßt sich nun zeigen, daß die auf der negativen ν -Achse liegenden Pole des

Integranden in (12) nur scheinbare sind, da sich die meromorphen Teile der beiden unter dem Integral in (12) stehenden Summanden gegeneinander fortheben, und daß man weiterhin den Integrationsweg in der in Fig. 2 skizzierten Weise deformieren und damit das Integral durch die Summe der Residuen des Integranden an den Stellen $n = -\frac{1}{2} + i\mu_l$ ausdrücken kann.

Zum Beweise hat man sich zunächst zu vergewissern, daß der Integrand in (12) bei $n = -1, -3, \dots$ keine Pole besitzt. Nun ergibt sich aus den Formeln (7) und (8), daß eine Beziehung besteht:

$$\begin{aligned} \delta(\xi, -n-1) = & -\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) 2^{-(n+1)/2}}{\Gamma\left(1+\frac{n}{2}\right)} \frac{p(\xi, -n-1)}{p(0, -n-1)} + \\ & + (1+i) \frac{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right) 2^{-(n+2)/2}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} s(\xi, -n-1), \end{aligned} \quad (15)$$

wobei $\frac{p(\xi, -n-1)}{p(0, -n-1)}$ bzw. $s(\xi, -n-1)$ die gerade bzw. ungerade Lösung der Differentialgleichung für δ sind, für die der Anfangswert der geraden

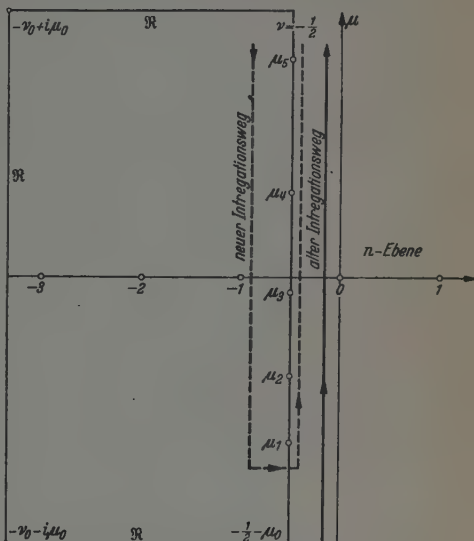


Fig. 2. Integrationswege in der n -Ebene.

Lösung bzw. der Anfangswert der Ableitung der ungeraden Lösung gleich 1 sind. Der Integrand in (12) wird danach zu

$$\delta(\xi, n) \left\{ \frac{p(\eta, -n-1)}{p(\eta_0, -n-1)} s(|\eta_0|, -n-1) - s(|\eta|, -n-1) \right\} (1+i) \Gamma\left(-\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(-\frac{n}{2}\right) 2^{-\frac{n+2}{2}},$$

und mithin bei $n = -1, -3, \dots$ eine reguläre Funktion von n .

Weiterhin hat man sich zu überzeugen, daß der Integrand in (12) für feste Werte von ξ, η und η_0 auf einem Rechteckszug \Re der negativen ν -Halbebene (s. Fig. 2), welcher einen Punkt $-\frac{1}{2} - i\mu_0$ mit einem Punkt $-\frac{1}{2} + i\mu_0$ verbindet und die ν -Achse in einem Punkt $-\nu_0$ schneidet, mit wachsendem μ_0, ν_0 so klein wird, daß das Integral über \Re mit wachsendem μ_0 und ν_0 verschwindet, falls \Re nicht gerade in einer Nullstelle von $p(\eta_0, -n-1)$ mündet.

Um zu einer Abschätzung für den Integranden in (12) zu kommen, schreibe man diesen in der Form

$$\delta(\xi, n) \frac{p(\eta, -n-1)}{p(0, -n-1)} \left\{ \frac{\delta(|\eta_0|, -n-1)}{p(\eta_0, -n-1)} - \frac{\delta(|\eta|, -n-1)}{p(\eta, -n-1)} \right\} p(0, -n-1) \Gamma\left(-\frac{n}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

und berücksichtige die Beziehungen

$$\frac{d}{d\eta} \frac{\delta(\eta, -n-1)}{p(\eta, -n-1)} = \frac{\delta'(\eta, -n-1) p(\eta, -n-1) - \delta(\eta, -n-1) p'(\eta, -n-1)}{p^2(\eta, -n-1)}$$

und

$$e^{-i\eta^2} \{ \delta'(\eta, -n-1) p(\eta, -n-1) - \delta(\eta, -n-1) p'(\eta, -n-1) \} \\ = \text{constans} = \delta'(0, -n-1) p(0, -n-1).$$

Dann läßt sich der Integrand von (12) bei Berücksichtigung der Integraldarstellung (27) aus Abschnitt 5 für $\delta(\xi, n)$ in der Form schreiben:

$$C_0 \int_0^\infty \frac{e^{-i\xi^2 \gamma^2} \gamma^{-n-1}}{(1+\gamma^2)^{\frac{1-n}{2}}} d\gamma \int_{|\eta|}^{\eta_0} \frac{e^{i s^2} ds}{\left\{ \frac{p(s, -n-1)}{p(0, -n-1)} \right\}^2} \frac{p(\eta, -n-1)}{p(0, -n-1)}, \quad (16)$$

wobei C_0 eine von n unabhängige Größe ist. Setzen wir weiterhin

$$\vartheta = \sqrt{-2i(n + \frac{1}{2})} = \sqrt{-2i(\nu + \frac{1}{2}) + 2\mu},$$

so läßt sich für hinreichend große Werte von $|\vartheta|$ die asymptotische Formel ableiten, siehe [a. a. O¹⁾, Hilfssatz 3b, S. 152]:

$$\frac{p(\eta, -n-1)}{p(0, -n-1)} = e^{i\eta^2/2} \{ \cos \vartheta \eta [1 + O|\vartheta^{-1}|] + \sin \vartheta \eta \cdot O|\vartheta^{-1}| \}, \quad (17)$$

wobei das Symbol $O|\vartheta^{-1}|$ wie üblich einen Ausdruck bedeutet, der mit wachsendem $|\vartheta|$ mindestens wie constans mal $|\vartheta^{-1}|$ gegen Null geht.

Die Formeln (16) und (17) erlauben mit geringer Mühe zu zeigen, daß der Integrand in (12) auf \Re so klein wird, daß das Integral längs \Re mit wachsendem ν_0 beliebig klein wird, wenn man außerdem $\mu_0 > \nu_0^2$ wählt.

¹⁾ Siehe Fußnote 1, S. 343.

Die Anwendung des Residuensatzes auf (12) ergibt nun, bei Einführung von $A_{\mu}(\eta_0)$ an Stelle von $p(\eta_0, -n-1)$ und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $p(\eta_0, -n-1)$ als Funktion von n nur einfache Nullstellen hat:

$$\begin{aligned} & e^{i(\xi^2 + \eta_0^2)/2} E(\xi, \eta) \\ &= -\frac{i\sqrt{2}}{\pi} \sum_{l=1}^{\infty} \delta\left(\xi, i\mu_l - \frac{1}{2}\right) \delta\left(\eta_0, -i\mu_l - \frac{1}{2}\right) A_{\mu_l}(\eta) \times \\ & \quad \times \Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{i}{2}\mu_l\right) \Gamma\left(\frac{1}{4} - \frac{i}{2}\mu_l\right) \left[\frac{\partial}{\partial \mu} A_{\mu}(\eta_0)\right]_{\mu=\mu_l}^{-1}. \end{aligned} \quad (18)$$

Setzt man $\frac{\partial A_{\mu}(\eta)}{\partial \mu} = B_{\mu}(\eta)$ und berücksichtigt man die Beziehungen

$$A_{\mu}'' + A_{\mu}(\eta^2 + 2\mu) = 0; \quad B_{\mu}'' + B_{\mu} \cdot (\eta^2 + 2\mu) = -2A_{\mu},$$

$$\frac{d}{d\eta}(B_{\mu}A'_{\mu} - A_{\mu}B'_{\mu}) = 2A_{\mu}^2; \quad A_{\mu_l}(\eta_0) = 0,$$

$$e^{-i\eta_0^2/2} \delta(\eta_0, -\frac{1}{2} - i\mu_l) A'_{\mu_l}(\eta_0) = -A_{\mu_l}(0) \delta'(0, -\frac{1}{2} - i\mu_l),$$

so lassen sich die Glieder unter dem Summenzeichen in (18) vereinfachen, und man erhält zusammenfassend:

Satz 1. Die in einem parabolischen Zylinder mit leuchtender Brennnlinie erzeugte elektrische Feldstärke $E e^{i\omega t}$ ist parallel der Brennnlinie und wird durch die Formel gegeben

$$\begin{aligned} e^{i\xi^2/2} E(\xi, \eta) &= -\frac{e^{3\pi i/4} 2^{1/4}}{\sqrt{\pi}} \sum_{l=1}^{\infty} \delta\left(\xi, i\mu_l - \frac{1}{2}\right) \times \\ & \quad \times A_{\mu_l}(\eta) 2^{-i\mu_l/2} \Gamma\left(\frac{1}{4} - \frac{i}{2}\mu_l\right) \left\{ \int_0^{\eta_0} A_{\mu_l}^2(s) ds \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (19)$$

Für große Werte von ξ findet man durch Einsetzen der asymptotischen Entwicklung (25) für δ bis auf einen Fehler der Größenordnung ξ^{-2} :

$$E(\xi, \eta) = \frac{e^{-i\xi^2/2}}{\sqrt{\xi}} \frac{e^{-3i\pi/8}}{\sqrt{\pi}} \sum_{l=1}^{\infty} \xi^{i\mu_l} A_{\mu_l}(\eta) \frac{e^{-\pi\mu_l/4} \Gamma\left(\frac{1}{4} - \frac{i}{2}\mu_l\right)}{\int_0^{\eta_0} A_{\mu_l}^2(s) ds}. \quad (20)$$

Hierbei ist $\eta_0 = \sqrt{4\pi f/\lambda}$, wobei f die Brennweite des Zylinders ist, und es genügt $A_{\mu_l}(\eta)$ der Differentialgleichung

$$A_{\mu_l}'' + A_{\mu_l}(\eta^2 + 2\mu_l) = 0$$

mit den Anfangsbedingungen $A_{\mu_l}(0) = 1$, $A'_{\mu_l}(0) = 0$ und μ_l bestimmt sich durch die Forderung, daß η_0 die l -te Nullstelle von $A_{\mu_l}(\eta)$ ist.

3. Diskussion der Lösung und Berechnung des Strahlungswiderstandes für die Längeneinheit der Brennnlinie.

Die Reihe (19) aus Satz 1 konvergiert für alle Werte von ξ und η mit $\xi^2 + \eta^2 > 0$; der Konvergenzbeweis kann mit Hilfe der aus (17) abgeleiteten Formel

$$A_\mu(\eta) = \cos(\sqrt{2\mu}\eta)\{1 + O|\mu^{-1/2}|\} + \sin(\sqrt{2\mu}\eta)O|\mu^{-1/2}| \quad (20a)$$

und der Integraldarstellung (27a) aus Abschnitt 5 geliefert werden. Jedoch ist die Konvergenz der Reihe (19) im allgemeinen nicht sehr gut; dagegen konvergiert die Reihe (20) aus Satz 1 immer dann sehr rasch, wenn η_0 nicht zu groß ist, also nur wenige negative Werte μ_l auftreten. Für $\eta_0 = 2,006$, d. h. für $f/\lambda = 0,318 \dots$ wird $\mu_l = 0$; für kleinere Werte von f/λ konvergiert die Reihe (20) also sehr gut, für größere Werte zunehmend schlechter, ist jedoch für $f/\lambda \leq 4$ noch praktisch brauchbar.

Vor einer weiteren Diskussion der Formel (20) aus Satz 1 werde zunächst noch der Strahlungswiderstand pro Längeneinheit der Brennnlinie, d. h. der Quotient von ausgestrahlter Energie und Quadrat der Stromamplitude berechnet. Mit Hilfe der früher [a. a. O.¹], S. 147] abgeleiteten Formel für die ausgestrahlte Energie und wegen der Orthogonalitätsrelationen

$$\int_{-\eta_0}^{+\eta_0} A_{\mu_l}(\eta) A_{\mu_m}(\eta) d\eta = 0 \quad (l \neq m, \quad l, m \text{ natürliche Zahlen})$$

läßt sich sofort das folgende Ergebnis ableiten:

Satz 2. Es sei R_S der Strahlungswiderstand pro Längeneinheit der Brennnlinie des parabolischen Zylinders und R_0 der Strahlungswiderstand pro Längeneinheit einer leuchtenden Linie im leeren Raum. Dann ist:

$$\frac{R_S}{R_0} = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=1}^{\infty} e^{-\pi\mu_l/2} \left| \Gamma\left(\frac{1}{4} - \frac{i}{2}\mu_l\right) \right|^2 \left\{ \int_0^{\eta_0} A_{\mu_l}^2(s) ds \right\}^{-1} \quad (21)$$

Die Größen μ_l , η_0 und die Funktionen A_{μ_l} sind in Satz 1 definiert. Die Reihe (21) konvergiert für alle Werte von $\eta_0 = \sqrt{4\pi f/\lambda} \leq 2,006$ sehr gut; allerdings nimmt der Strahlungswiderstand R_S dann mit abnehmendem η_0 sehr rasch ab. Für sehr große Werte von η_0 ($\eta_0 \gg 1$) ist die Formel (21) zur Berechnung von R_S/R_0 nicht mehr geeignet; den Hauptbeitrag liefern jedoch auch dann die Summanden, in denen μ_l in der Nähe von Null liegt, wobei unter diesen die Summanden mit $\mu_l \leq 0$ stärker ins Gewicht fallen.

Bei der Diskussion der Formel (20) ist zu beachten, daß ξ und η parabolische Koordinaten sind; bezeichnet man mit r den Abstand vom Parabelbrennpunkt in der Ebene eines senkrecht zur Brennnlinie durch den Zylinder

¹) Siehe Fußnote 1, S. 343.

gelegten Schnittes, so liegt das kartesische x, y -System so, daß die y -Achse Parabelachse ist, und man kann für große Werte von r näherungsweise

$$\xi \approx \sqrt{2\kappa r}; \quad \eta \approx x \sqrt{\frac{2\kappa}{r}}; \quad r \approx y \left(\kappa = \frac{2\pi}{\lambda} \right)$$

setzen. Von einem Feldstärkediagramm im üblichen Sinne kann daher bei den Wellen in einem parabolischen Zylinder nicht gesprochen werden (entsprechend der Tatsache, daß eine Parabel den Öffnungswinkel Null hat); man hat vielmehr statt der Geraden durch den Nullpunkt die Halbparabeln $\eta = \text{constans}$ ($|\eta| \leq \eta_0$) als die Kurven zu benutzen, auf denen, in großer Entfernung vom Brennpunkt, die Feldstärkewerte anzugeben sind. Indessen existiert auch in diesem modifizierten Sinne kein Strahlungsdiagramm für die durch (20) definierte Welle innerhalb des parabolischen Zylinders. Die einzelnen Summanden in der unendlichen Reihe (20) liefern zwar fortschreitende Wellen mit einem Strahlungsdiagramm, welches bis auf einen von η unabhängigen Faktor durch $A_{\mu_l}(\eta)$ gegeben wird; man kann aber die Strahlungsdiagramme dieser Teilwellen nicht zu einem solchen der Gesamtwelle zusammensetzen aus dem folgenden Grunde:

Die einzelnen Summanden in (20) stellen Wellen dar, die in Richtung der Parabelachse fortschreiten, wobei die Amplitude mit der vierten Wurzel der reziproken Entfernung vom Brennpunkt abnimmt. Die Phasengeschwindigkeit ist dabei aber wegen der Faktoren $\xi^{i\mu_l}$ nicht gleich der Lichtgeschwindigkeit c , sondern gleich

$$c \left(1 - \frac{\mu_l}{2r} \right),$$

wobei r der Abstand vom Brennpunkt ist. Für große Werte von r nähert sich also die Phasengeschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit, aber die Phasen der Teilwellen selber streben bei wachsender Entfernung vom Brennpunkt nicht festen Verhältnissen zu. Hier zeigt sich, daß der unendlich ausgedehnte parabolische Zylinder im allgemeinen eine praktisch nicht mehr zulässige Idealisierung darstellt; nur wenn eine Teilwelle den überwiegenden Teil der Strahlungsenergie enthält — dies ist für kleine Werte von f/λ der Fall — kann man noch von einem Strahlungsdiagramm sprechen. Trotzdem ließen sich die hier erzielten Resultate bei einem parabolischen Zylinder mit endlicher, in Wellenlängen gemessen hinreichend großer Öffnung durch Anwendung des Huyghensschen Prinzips zur Berechnung des Strahlungsdiagramms der in den freien Raum ausstrahlenden Welle verwenden.

4. Bemerkungen zur Berechnung des Strahlungswiderstandes.

Zur Auswertung der Formel (21) braucht man einen Überblick über den Verlauf der Funktionen $A_{\mu}(\eta)$ und ihrer Nullstellen, um die Werte μ_l berechnen zu können, und ferner eine Tabelle der Werte von $\left| \Gamma \left(\frac{1}{4} - \frac{i\mu}{2} \right) \right|$.

Für nicht zu große Werte von $|\mu\eta^2|$ kann man die Potenzreihenentwicklung für $A_\mu(\eta)$ benutzen; die ersten Glieder derselben lauten:

$$A_\mu(\eta) = 1 - \mu\eta^2 + \frac{2\mu^3 - 1}{12}\eta^4 - \frac{2\mu^5 - 7\mu}{180}\eta^6 + \left(\frac{\mu^7}{2520} - \frac{11\mu^5}{5040} + \frac{1}{672}\right)\eta^8 - \dots$$

Die Fig. 3 zeigt den Verlauf der Kurven $A_\mu(\eta)$ für $0 \leq \eta \leq 2,2$ und $\mu = -\frac{1}{3}$, $\mu = 0$ und $\mu = 1$. Man entnimmt hieraus, daß für $\eta_0 = 2,006$ der Wert μ_1 gleich Null wird, während μ_2 dann > 1 wird. Man kann daher

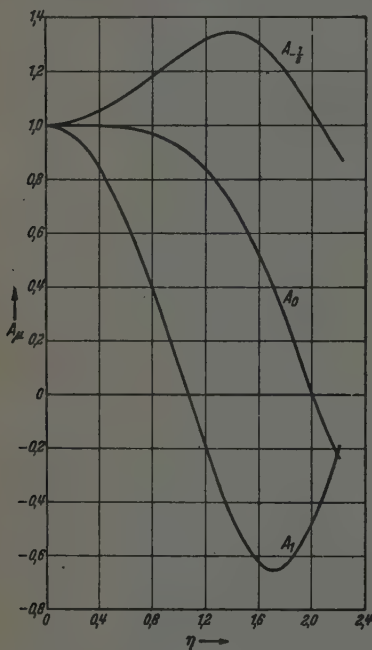


Fig. 3. Die Kurven $A_\mu(\eta)$ für $\mu = -\frac{1}{3}$, 0 , 1 .

Formeln (20a) aus Abschnitt 8 bzw. (26) aus Abschnitt 5 geben die für den allgemeinen Verlauf von $A_\mu(\eta)$ charakteristischen Aussagen für $|\mu| > 1$ bzw. für $\eta > |\mu|$.

Zur Berechnung von $\left|\Gamma\left(\frac{1}{4} - \frac{i\mu}{2}\right)\right|$ kann man sich für große Werte von $|\mu|$ der bekannten asymptotischen Formel

$$\left|\Gamma\left(\frac{1}{4} \pm \frac{i}{2}\mu\right)\right| \approx \sqrt{2\pi} 2^{1/4} |\mu|^{-1/4} e^{-|\mu|\pi/4}$$

in Formel (21) bei einer Rechengenauigkeit von 10% mit dem ersten Glied der unendlichen Reihe auskommen und findet, daß für ein Verhältnis von Brennweite zu Wellenlänge von 0,318 der Wert von R_S/R_0 etwas größer als 0,8 ist.

Die Funktionen $A_\mu(\eta)$ haben allgemein für $\mu \geq 0$ ihr absolutes Maximum bei $\eta = 0$ mit $A_\mu(0) = 1$; für $\mu < 0$ liegt dagegen dort ein (relatives) Minimum, von dem aus der Funktionswert mit wachsendem η zunächst bis $\eta = \sqrt{-2\mu}$ zunehmend ansteigt; bei $\eta = \sqrt{-2\mu}$ liegt ein Wendepunkt, und für Werte von η , die groß gegen $\sqrt{-2\mu}$ sind, verläuft die Funktion genau wie bei positiven Werten von μ oszillierend, mit dem Betrage nach gegen Null abnehmenden Extrema. Die asymptotischen

bedienen, während für kleine Werte von $|\mu|$ die Formel

$$G(\mu) \equiv \left| \frac{\Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{i}{2}\mu\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)} \right|^2 = \prod_{l=0}^{\infty} \left[1 + \left(\frac{2\mu}{4l+1} \right)^2 \right]^{-1}$$

benutzt werden kann; hierbei ist $\Gamma\left(\frac{1}{4}\right) = 3,626 \dots$ Zur Illustration des erforderlichen Rechenaufwandes sei bemerkt, daß die asymptotische Formel für $G(2)$ den Wert 0,0183 ... liefert, während die Produktformel bei Berücksichtigung der ersten fünf Faktoren mit einem prozentualen Fehler der Größenordnung $\mu^2/17$ die nachstehende Tabelle liefert:

μ	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0
$G(\mu)$	1	0,854	0,584	0,377	0,241	0,160	0,062	0,026

5. Die Funktionen des parabolischen Zylinders.

Als „Funktionen des parabolischen Zylinders“ werden in dem Werk von Whittaker und Watson¹⁾ die Funktionen $D_n(z)$ eingeführt, welche der Differentialgleichung

$$D_n'' + \left(n + \frac{1}{2} - \frac{z^2}{4}\right) D_n = 0 \quad (22)$$

genügen und die Anfangswerte

$$D_n(0) = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) 2^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{1-n}{2}\right)}; \quad D_n'(0) = \frac{\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right) 2^{(n-1)/2}}{\Gamma\left(-\frac{n}{2}\right)}$$

besitzen. Für ganzzahlige positive Werte von n wird

$$D_n(z) = (-1)^n e^{z^2/4} \frac{d^n}{dz^n} (e^{-z^2/2}),$$

also bis auf einen Faktor $\text{constans} \cdot e^{-z^2/4}$ ein Hermitesches Polynom. Außer $D_n(z)$ sind auch $D_n(-z)$ und $D_{-n-1}(\pm iz)$ Lösungen von (22); es bestehen die Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} D_n(z) &= \frac{\Gamma(n+1)}{\sqrt{2\pi}} [e^{in\pi/2} D_{-n-1}(iz) + e^{-in\pi/2} D_{-n-1}(-iz)] \\ &= e^{-n\pi i} D_n(-z) + \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma(-n)} e^{-(n+1)\pi i/2} D_{-n-1}(iz); \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

diese Beziehungen sind wichtig, wenn man aus asymptotischen Entwicklungen für einen bestimmten Wertebereich von $\arg z$ solche für beliebige komplexe z ableiten will.

Mit den in Abschnitt 1 eingeführten Funktionen $\delta(\xi, n)$ hängen die Funktionen $D_n(z)$ durch die Beziehung

$$e^{i\xi^2/2} D_n([1+i]\xi) = \delta(\xi, n)$$

¹⁾ A course of modern analysis. Cambridge 1927 (4. Aufl.), 1935 (5. Aufl.), S. 347–354.

zusammen. Es mögen zunächst einige Integraldarstellungen für $\delta(\xi, n)$ angegeben werden; dabei bedeute im folgenden \oint stets einen Integrationsweg, der in der Ebene der Variablen, über die integriert wird, vom unendlich fernen Punkt ausgehend längs der positiven reellen Achse verläuft, den Nullpunkt in einem kleinen Kreise (durchlaufen im Gegensinn des Uhrzeigers) umschlingt und längs der positiven reellen Achse nach dem unendlich fernen Punkte zurückkehrt. Es sei weiterhin die komplexe Zahl n gleich $\nu + i\mu$ gesetzt. Dann gilt zunächst für beliebige komplexe ξ :

$$\delta(\xi, -n-1) = \frac{2^{-n} \sqrt{\pi}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \Gamma\left(1 + \frac{n}{2}\right)} \frac{1}{e^{2\pi i n} - 1} \oint_{\mathcal{C}} e^{-i\xi\tau(1+i) - \tau^2/2} \tau^n d\tau. \quad (24)$$

Diese Beziehung ist nach Whittaker und Watson leicht zu verifizieren, indem man direkt bestätigt, daß δ der Differentialgleichung (6) mit den richtigen Anfangsbedingungen genügt. Durch Drehung und Deformation des Integrationsweges erhält man aus (24) die für alle ξ mit nicht positivem Imaginärteil und für $\nu \leq 0$ bzw. $0 \geq \nu > -1$ gültigen Formeln:

$$\delta(\xi, -n-1) = \frac{2^{-(3n+1)/2} \sqrt{\pi} e^{\pi i(n+1)/4}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n+2}{2}\right) (e^{2\pi i n} - 1)} \oint_{\mathcal{C}} e^{-i\xi\tau - i\tau^2/4} \tau^n d\tau, \quad (24a)$$

$$\delta(\xi, -n-1) = \frac{2^{-(3n+1)/2} \sqrt{\pi} e^{\pi i(n+1)/4}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n+2}{2}\right)} \int_0^\infty e^{-i\xi\tau - i\tau^2/4} \tau^n d\tau. \quad (24b)$$

Man erhält aus (24) für alle Werte von ξ , für die der Realteil von $(1+i)\xi$ positiv ist, die für große $|\xi|$ gültige asymptotische Entwicklung:

$$\delta(\xi, n) = e^{i n \pi/4} 2^{n/2} \xi^n \left\{ 1 - \frac{n(n-1)}{4 i \xi^2} \pm \dots \right\} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(für } \pi/4 > \arg \xi > -\frac{3\pi}{4} \text{);} \end{array} \right\} \quad (25)$$

sie gilt nach Whittaker-Watson¹⁾ sogar für $\frac{3\pi}{4} > |\arg \xi|$ und kann mit Hilfe von (23) zur Ableitung entsprechender Formeln für beliebige Werte von $\arg \xi$ benutzt werden. Man erhält dann insbesondere [vgl. a. a. O.¹⁾, S. 151] für reelle $\xi \gg 1$:

$$A_\mu(\xi) = \frac{2\sqrt{\pi} e^{-\mu\pi/4}}{\left|\Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{i}{2}\mu\right)\right|} \cos\left\{\xi^2/2 - \mu \ln \xi - \frac{\pi}{8} + \varphi(\mu)\right\} [1 + O(\xi^{-2})], \quad (26)$$

wobei $\varphi(\mu) = \arg \Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{i}{2}\mu\right)$ ist.

Die folgenden Integraldarstellungen gelten für $-1 < \nu < 0$ und werden ebenso verifiziert wie die Darstellungen (24), (24a) und (24b).

¹⁾ Siehe Fußnote 1, S. 343.

Es gelten die Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} \delta(\xi, -n-1) &= \frac{2^{-(n-1)/2}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \int_0^\infty \frac{e^{-i\xi^2 \gamma^2} \gamma^n}{(1+\gamma^2)^{n/2+1}} d\gamma \\ (n &= \nu + i\mu; -1 < \nu; \text{Realteil von } i\xi^2 \geq 0), \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

$$\left. \begin{aligned} \delta(\xi, n) &= \frac{2^{(n+1)/2}}{\Gamma\left(\frac{-n}{2}\right)} e^{i\xi^2/2} \int_1^\infty \frac{e^{-i\xi^2 \tau/2} (\tau+1)^{(n-1)/2}}{(\tau-1)^{1+n/2}} d\tau. \\ (n &= \nu + i\mu; \nu < 0, \text{Realteil von } i\xi^2 \geq 0). \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Aus (27) erhält man durch partielle Integration die weiteren Formeln:

$$\left. \begin{aligned} \delta(\xi, -n-1) &= -\frac{2^{-(n-1)/2}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \int_0^\infty \frac{e^{-i\xi^2 \gamma^2} \gamma^{n+1}}{(1+\gamma^2)^{n/2}} \frac{d}{d\gamma} \left\{ \frac{1}{\gamma^3 - 2i\xi^2 \gamma^3 (1+\gamma^2) + n+1} \right\} d\gamma \\ (n &= \nu + i\mu; \nu > -1, \text{Realteil von } i\xi^2 \geq 0), \end{aligned} \right\} \quad (27a)$$

$$\left. \begin{aligned} \delta(\xi, -n-1) &= -\frac{2^{-(n-1)/2}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \int_0^\infty e^{-i\xi^2 \gamma^2} [1 - 2i\xi^2 (1+\gamma^2)] \left(\frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}} \right)^{n+2} \frac{d\gamma}{n+1} \\ (n &= \nu + i\mu; \nu > -1, \text{Realteil von } i\xi^2 > 0). \end{aligned} \right\} \quad (27b)$$

Aus der Integraldarstellung (27a) ergibt sich die Konvergenz des Integrals auf der rechten Seite von (11). Wenn man mit Hilfe von (27b) die Gültigkeit von (11) für den Fall positiver Realteile von $i\xi^2$ und $i\eta^2$ nachweisen kann, folgt die Richtigkeit von (11) wegen der Stetigkeit beider Seiten in ξ und η dann auch für reelle Werte von $\xi \geq 0$ und $\eta \geq 0$ mit $\xi^2 + \eta^2 \neq 0$. Dieser Nachweis läßt sich nun in der Tat erbringen durch Einsetzen der Integraldarstellung (27b) für δ in Formel (11), nachfolgende Vertauschung der Integrationen, Benutzung der Formel

$$\int_{\nu-i\infty}^{\nu+i\infty} s^n \frac{dn}{n(n+1)} = \begin{cases} -\frac{2\pi i}{s} & \text{für } s \geq 1, \\ -2\pi i & \text{für } s \leq 1 \end{cases}$$

($n = \nu + i\mu; -1 < \nu < 0$)

eine weitere partielle Integration und Benutzung der Formel

$$\frac{2i}{\pi} \int_0^\infty e^{-i\tau \cos \alpha} d\alpha = H_0^{(2)}(z). \quad (28a)$$

Mit Hilfe einer von R. Weyrich¹⁾ bewiesenen Formel folgt aus (11) schließlich noch das Resultat:

¹⁾ Journal für die reine und angewandte Mathematik **172**, 133, 1934.

Satz 3. Es seien x, y, z kartesische rechtwinklige Koordinaten im Raum, und es seien $xz = \xi$ sowie die durch (1) definierten Größen ξ und η parabolische Zylinderkoordinaten. Dann gilt für die „Grundlösung“ der Wellengleichung mit einer Singularität im Nullpunkt, nämlich für die Funktion

$$\frac{e^{-i\pi\sqrt{x^2+y^2+z^2}}}{x\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

die Darstellung in parabolischen Zylinderkoordinaten

$$\frac{-i}{2\sqrt{2}\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-is\xi} d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\sqrt{1-s^2}(\xi^2+\eta^2)/2} \delta(|\xi|\sqrt[4]{1-s^2}, n) \times \\ \times \delta(|\eta|\sqrt[4]{1-s^2}, -n-1) \Gamma\left(\frac{-n}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) dn,$$

wobei $n = \nu + i\mu$ und $-1 < \nu < 0$ ist und die vierte Wurzel aus $1-s^2$ für $|s| < 1$ positiv und für $|s| > 1$ so zu wählen ist, daß

$$\lim_{|s| \rightarrow \infty} |s|^{-\nu/4} (1-s^2)^{1/4} = e^{-i\pi/4}$$

ist.

Zum Schluß ist anzumerken, daß es für reelle Werte von ξ und η noch eine von (11) verschiedene Integraldarstellung von $H_0^{(2)}\left(\frac{\xi^2+\eta^2}{2}\right)$ gibt. Man erhält sie aus einem früher [a. a. O.¹⁾, S. 156] angegebenen Umkehrtheorem, indem man für die dort mit $\gamma(\xi)$ bezeichnete Funktion

$$e^{i(\xi^2+\eta^2)/2} H_0^{(2)}\left(\frac{\xi^2+\eta^2}{2}\right)$$

einsetzt und zugleich für die Hankelsche Funktion die Integraldarstellung (28a) benutzt. Vertauschung der Integrationen und Benutzung der Formel (27) führt dann zu dem Resultat:

$$e^{i(\xi^2+\eta^2)/2} H_0^{(2)}\left(\frac{\xi^2+\eta^2}{2}\right) \\ = \pi^{-5/2} \int_{-\infty}^{+\infty} 2^{\frac{3n+1}{2}} e^{in\pi/4} \Gamma^2\left(\frac{n+1}{2}\right) p(\xi, n) \delta(|\eta|, -n-1) dn. \quad (29) \\ (n = \nu + i\mu; \quad -1 < \nu < 0).$$

Diese Integraldarstellung ist jedoch für den vorliegenden Zweck nicht geeignet, da wegen des Faktors $\Gamma^2\left(\frac{n+1}{2}\right)$ der Integrand für negative ungerade ganzzahlige Werte von n einen zweifachen Pol bekommt und die in Abschnitt 2 vorgenommene Deformation des Integrationsweges hier nicht möglich ist.

¹⁾ Siehe Fußnote 1, S. 343.

Zur Gehaltsbestimmung radioaktiver Lösungen.

Von A. Becker und Ilsemarie Schaper in Heidelberg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1941.)

Es wird ein auf kleinsten Gehalt noch weit unterhalb 0,01 mg Ra-Äquiv. anwendbares Verfahren zur raschen quantitativen Bestimmung von Ra, MTh und RaTh in einem beliebigen Gemisch dieser Stoffe beschrieben und seine Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit durch eine eingehende systematische Untersuchung nachgewiesen. Dasselbe besteht in einer kombinierten Anwendung von Emanations- und γ -Strahlungsmessungen an Lösungen unter Berücksichtigung der besonderen Verhältnisse, welche die Gegenwart von Thor-Emanation mit sich bringt.

Wenn auch die radioaktive Meßmethodik in ihren Grundlagen als weitgehend bekannt und gesichert gelten darf, so sind wir doch bei dem Versuch, aus der Praxis an uns herangetragene Aufgaben der Gehaltsbestimmung, insbesondere im Falle schwacher Aktivitäten, auf einfache und einwandfreie Weise zu erledigen, auf Schwierigkeiten gestoßen. Diese haben uns dazu geführt, die methodische Frage erneut in Angriff zu nehmen.

Da die Untersuchung uneinheitlicher fester Stoffe nur in abgeschlossenem Zustand mittels der γ -Strahlung (γ -Methode) mehr oder weniger brauchbare Ergebnisse liefern kann und dabei entweder lange Beobachtungszeiten oder — bei der Bleifiltermethode — relativ starke Aktivitäten¹⁾ voraussetzt, bevorzugen wir Lösungen. Das Anwendungsgebiet unserer Methode erfährt dadurch kaum eine Beschränkung, da in den meisten praktischen Fällen die geeignete Auflösung fester Präparate durchführbar sein wird. Da die Messung stets auf nur geringe Aktivität angewiesen ist, wird in solchen Fällen auch ein geringer Substanzverbrauch im allgemeinen leicht tragbar sein. Allerdings bedarf es in jedem Falle der genügenden Beachtung aller Bedingungen, an welche die zuverlässige Auswertung der an Lösungen durchgeführten Beobachtungen geknüpft ist. Hierauf wird an geeigneter Stelle näher einzugehen sein.

Es war aber noch eine in methodischer Hinsicht prinzipielle Erwägung, die uns dazu geführt hat, den Messungen Lösungen zugrunde zu legen. Wir glaubten, daß es genügen müßte, einfach ausschließlich den zeitlichen

¹⁾ Wieweit die letztere Methode etwa bei Benutzung des Zählverfahrens auch auf geringe Aktivitäten mit befriedigendem Erfolg anwendbar ist, scheint wohl noch nicht ausreichend geprüft zu sein.

Erholungsgang der γ -Strahlung eines genügend ausgeglückerten Präparats zu verfolgen, um daraus ohne weiteres seine radioaktiven Bestandteile quantitativ bestimmen zu können. Wenn es nämlich gelingt, alle sich bildende Emanation solange zu entfernen, bis vorhandene Induktionen abgeklungen sind, so kann eine γ -Restaktivität nur von Mesothor herrühren und der Anstieg der Wirkung leicht in die beiden dem Radium und dem Radiothor zukommenden Teile zerlegt werden. Einem solchen Verfahren begegneten aber Schwierigkeiten, die uns nötigten, die allgemeine Präparat-Untersuchung auf eine Kombination von Emanations- und γ -Messungen zu gründen.

Die *Meßanordnung* bedient sich mit Vorteil eines Quadrantelektrometers mit passend wählbaren Zusatzkapazitäten, an das einerseits ein großer Zylinderkondensator von 10 bis 15 Liter Inhalt für die γ -Strahlungsmessung (γ -Kondensator), andererseits ein Emanometer¹⁾ (Radon-Kondensator) und ein kleiner Zylinderkondensator von etwa 0,5 Liter Inhalt für die Thor-Emanationsmessung (Thoron-Kondensator) durch Bernsteinschalter abschaltbar angeschlossen sind.

Zur Aufnahme der zu untersuchenden Präparate dienen in allen Fällen zylindrische *Gluckerfläschchen* der aus Fig. 1 ersichtlichen Form mit etwa

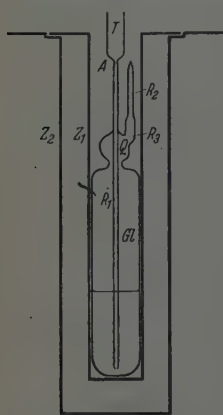


Fig. 1. Gluckergefäß und Innenteil des γ -Kondensators.

75 cm³ Inhalt und zwei Ansatzröhren *R1* und *R2* mit 1 bis 2 mm Innenweite. Dieselben werden zunächst in üblicher Weise mit reiner Salzsäure ausgekocht und dann über den erweiterten Ansatz *T* mit dem Präparat beschickt. Die eingeführte Substanzmenge wird durch Wägung des Fläschchens bestimmt. Lösungsreste in *T* und *R1* werden nach der Wägung mit destilliertem Wasser hinabgespült. Handelt es sich um feste säurelösliche Präparate, so werden dieselben in *T* gewogen, dann mit einigen Tropfen dest. Wasser, der betreffenden Säure und wieder nachfolgendem dest. Wasser hinabgespült und im Fläschchen nötigenfalls unter Erhitzen gelöst. Die Flüssigkeitsmenge im Fläschchen soll in der Regel $\frac{1}{3}$ seines Rauminhalts nicht überschreiten. Die

Stärke der Präparate ist so zu wählen, daß im γ -Kondensator unter Berücksichtigung des Leergangs eine ausreichende Meßgenauigkeit erreicht

¹⁾ A. Becker, Strahlentherapie 15, 365, 1923; ZS. f. Phys. 21, 304, 1924.

werden kann. Hierzu genügen im allgemeinen Radium-Äquivalente von etwa 0,001 mg. In Fällen, wo auf die γ -Strahlungsmessung des zu untersuchenden Präparats überhaupt verzichtet werden kann und die Emanationsmessung ausreicht, sind naturgemäß schwächste Aktivitäten zulässig. Wo es angängig ist, wird man mit Vorteil zwei Meßpräparate verschiedener, den einzelnen Meßverfahren angepaßter Stärke herstellen und die Ergebnisse zu gegenseitiger Kontrolle verwenden.

Eine nur *qualitative Gehaltsbestimmung* kann ohne weiteres aus dem Verhalten des zu untersuchenden Präparats selbst gewonnen werden. Die *quantitative Gehaltsbestimmung* ist dagegen an den quantitativen Vergleich mit Normallösungen gebunden. Man benutzt hierfür vorteilhaft mindestens zwei reine Radiumlösungen und zwei reine Radiothorlösungen verschiedener Stärke, von denen jeweils die eine ständig abgeschlossen als γ -Normal dient, während die andere für die erforderlichen Emanationseichungen zur Verfügung steht und von Zeit zu Zeit, wenn erforderlich, durch γ -Messung an erstere angeschlossen werden kann.

Das *Meßverfahren* ist nun im allgemeinen das folgende:

a) *Emanationsmessung.* Nachdem das Gluckerfläschchen mit dem Präparat beschickt worden ist, wird der Trichteransatz *T* bei *A* abgeschnitten und die Flüssigkeit über das offene Rohr *R 2* mittels der Wasserluftpumpe etwa 10 Minuten lang ausgegluckert, um absorbierte Emanationen zu entfernen. Die untere Verengung der Röhre *R 1* sorgt für die Ausbildung zahlreicher kleiner Blasen ohne zu starkes Verspritzen der Lösung. Um jeden Substanzverlust durch Spritzer und Flüssigkeitströpfchen zu verhindern, ist die Erweiterung *Q* der Fläschchen mit einem festen Stopfen aus reiner Quarzwolle ausgefüllt, der vor dem Ansetzen von *R 2* an die Rohrerweiterung *R 3* eingeführt wird. Ein über das offene Ende *A* gestecktes weiteres Quarzwollefilter verhindert das Eintreten von Staub in die Lösung. Nach dem Ausgluckern werden die beiden Röhren *R 1* und *R 2* abgeschmolzen, um während einer gemessenen und je nach der vermuteten Präparatstärke mehr oder weniger langen Zeit die Emanationsnachbildung zu ermöglichen. Danach wird das Fläschchen mit *R 2* an das Emanometer angeschlossen, um in bekannter Weise etwa gebildete Radium-Emanation festzustellen. Hierbei kann die Lösung auch sogleich qualitativ auf Thor-Emanation geprüft werden. Erfolgt nämlich die Messung unmittelbar im Anschluß an die Beschickung des Emanometervorraums mit der Emanation, so macht sich vorhandene Thor-Emanation durch anfänglich erhöhte und bei wiederholter Messung abfallende Leitfähigkeit bemerkbar, während

die ausschließliche Gegenwart von Radium-Emanation eine charakteristische zeitliche Leitfähigkeitssteigerung im Gefolge hat. Man schließt gebildete Thor-Emanation ohne weiteres von der Emanometermessung aus, wenn man diese erst 10 bis 15 Minuten nach Sammlung der Emanationen im Vorraum beginnt. Auf diese Weise wird man die Messungen zur Kontrolle und Genauigkeitssteigerung mit variierten Erholungszeiten beliebig wiederholen. Die Eichung des Emanometers mit der Radium-Normallösung gibt dann sofort den absoluten Radiumgehalt des Präparats, falls keine Ausfällungen eine restlose Emanationsabgabe der Lösungen verhindert haben. Die Thor-Emanationsmessung erfolgt danach unter gleichen und weiteren besonderen Voraussetzungen nach dem Strömungsverfahren.

b) *Gammastrahlenmessung.* Das Guckerfläschchen wird hierzu, wie aus Fig. 1 ersichtlich, in einen passenden Messingzylinder Z 1 eingeführt, der von einem weiteren Messingzylinder Z 2 umgeben ist, der seinerseits an dem in der Figur nur angedeuteten Deckel des (nicht gezeichneten) großen γ -Kondensators zentrisch befestigt ist. Beide Teile stehen also mit der Außenwand des letzteren in metallischer Verbindung und werden mit dieser durch eine Trockenbatterie auf mehrere hundert Volt aufgeladen, während eine ringförmige Innenelektrode zum Elektrometer geführt ist. Der Zwischenraum zwischen Z 1 und Z 2 kann nach Wahl mit Bleifiltern variabler Dicke bis zu 1,5 cm ausgefüllt werden, die nach Abheben von Z 1 als Bodenplatten und konzentrische geschlossene Zylinder in Z 2 eingesetzt werden. Jede γ -Messung am jeweils abgeschmolzenen Fläschchen setzt für ihre Auswertung die Kenntnis der vorausgegangenen Entgasungsweise und der Erholungszeit des Präparats voraus.

Zur Beurteilung von Weg und Ergebnis des methodischen Vorgehens seien außer dem allgemeinen Fall einige typische Sonderfälle näherer Betrachtung unterworfen.

1. Reines Radiumpräparat.

Zur Untersuchung wurde ein Guckerfläschchen Gl 1 mit einer Radium-Normallösung aus dem Jahre 1914 beschickt, deren Gehalt nach der damaligen Festlegung¹⁾ und der eingewogenen Substanzmenge 0,0251 mg Ra. met. betragen sollte. Aus der gleichen Ausgangslösung wurde ein zweites Guckerfläschchen N 1 mit nom. 0,000016 mg Ra beschickt. Als Vergleichs-Normalpräparat dient für die γ -Messung ein in einer kleinen Glasröhre eingeschmolzenes festes Radiumpräparat von 0,0159 mg Ra

¹⁾ Vgl. A. Becker, ZS. f. anorg. u. allgem. Chem. 124, 145, 1922.

296

und für die Emanationsmessung eine frisch hergestellte Lösung aus der früher untersuchten Normal-Pechblende¹⁾.

Die *Emanationsmessung* (E-Messung) wurde nur an N1 durchgeführt. Aus ihr fand sich unter Berücksichtigung der Mengenverhältnisse für Gl 1 ein Gehalt von 0,0250 mg Ra.

Das Fläschchen Gl 1 wurde 5 Stunden lang mittels der Wasserstrahlpumpe ausgegluckert, dann abgeschmolzen und zu verschiedenen Zeiten, gezählt von der Zeit des Abschlusses, im γ -Kondensator ohne Bleifilter mit dem jeweils in der Mitte von Z 1 aufgestellten festen Normalpräparat verglichen. Das Ergebnis wird durch die beiden Kurven a und b der Abb. 2 veranschaulicht. Beide Kurven gehen durch den Nullpunkt und zeigen damit an, daß während der Entlüftungszeit der gesamte für die γ -Strahlung verantwortliche radioaktive Niederschlag im Präparat abgeklungen war. Der durch die Emanations-Nachbildung veranlaßte Anstieg ist in Kurve a als Funktion der Erholungszeit, in Kurve b als Funktion der vorhandenen Hunderteile des Sättigungswertes der Emanation²⁾ aufgetragen. Das letztere Verfahren erweist sich als besonders vorteilhaft, da die Geradlinigkeit des Anstiegs vom Koordinaten-Nullpunkt an die einfachste Veranschaulichung der Tatsache be-

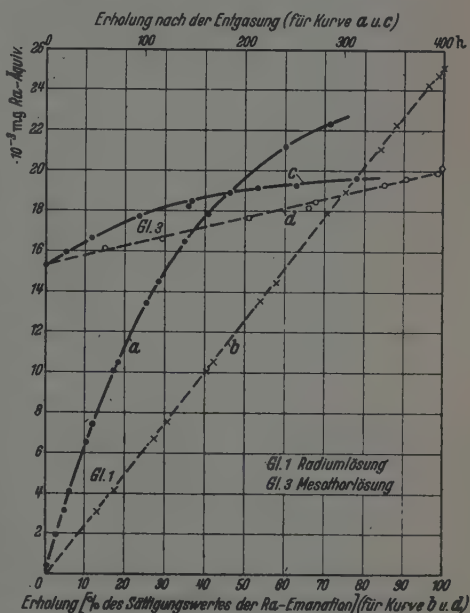


Fig. 2. Zeitlicher Anstieg der γ -Intensität in ausgegluckerten Ra- und MTh-Lösungen.

¹⁾ A. Becker u. P. Jannasch, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr.* **12**, 1, 1915; vgl. auch A. Becker, *ZS. f. Phys.* **21**, 304, 1924. — ²⁾ Unter Benutzung der von W. Bothe u. G. Lechner, *ZS. f. Phys.* **5**, 335, 1921 festgestellten Zerfallskonstanten und der von ihnen danach berechneten Zerfalls- bzw. Anstiegstabelle.

deutet, daß es sich hier um ein reines Radiumpräparat handelt, dessen Gehalt ohne weiteres aus dem zur Abszisse 100% gehörigen Ordinatenwert zu entnehmen ist. Man erkennt auch, daß es nicht erforderlich erscheint, die Messung tatsächlich auf solche Zeitdauer (30 Tage) auszudehnen, da die rechnerische oder graphische Extrapolation schon aus mehrtägigen Beobachtungen eine genügende Sicherheit des Endwerts verbürgt. Dieser Endwert, den wir im Verlauf unserer Versuche nahezu über ein Jahr lang verfolgt und konstant gefunden haben, ergibt sich zu 0,0253 mg Ra.

Reine Radiumpräparate bieten danach der quantitativen Bestimmung keinerlei Schwierigkeiten. Man sieht auch, daß in unserem Falle der bisweilen Lösungen gegenüber gemachte Einwand geringer Haltbarkeit keinerlei Berechtigung besitzt. Man muß im Gegenteil darüber erstaunt sein, daß unsere Normallösungen mit einem Alter von nunmehr 27 Jahren keinerlei nennenswerte Veränderungen erkennen lassen, da die erneute E- und γ -Messung keine über die Meßgenauigkeit hinausgehende Abweichung der Werte unter sich und gegenüber dem aus der Herstellung nach älterer Angabe erwarteten Wert zeigen.

Auf die Kontrolle der E-Messung durch die γ -Messung ist im Falle unbekannter Präparate bei ausreichender Stärke derselben immer Wert zu legen. Denn die erstere könnte erheblich in die Irre führen, wenn die Emanationsabgabe der Lösung durch (auch unsichtbare) Ausfällungen beeinträchtigt wäre¹⁾. Diese würden sich bei der γ -Messung dadurch äußern, daß die γ -Strahlung der Lösung durch Ausglücken nicht zum vollen Verschwinden gebracht werden könnte und der Kurvenanstieg mit der Zeit von einem gewissen Ordinatenwert an erfolgte. Der Endwert des Anstiegs wäre aber unverfälscht, sofern nur die Ausfällung erst im Gluckerfläschchen und nicht schon in der Lösung vor deren Einfüllung erfolgt wäre. Um letzteres vor allem bei festen Ausgangspräparaten auszuschließen, soll deren Auflösung stets, wie angegeben, im Fläschchen selbst erfolgen. Allerdings ist im Falle des Kurvenbeginns oberhalb des Ordinaten-Nullpunkts notwendig zu entscheiden, ob hierfür tatsächlich eine Ausfällung von Radium oder die Gegenwart einer anderen γ -strahlenden Substanz, wie etwa von Mesothor, verantwortlich ist. Es läge im letzteren Falle nahe, nach Thor-Emanation zu suchen. Ein anderer, stets gangbarer Weg ist der, daß man die E-Messung

¹⁾ Vgl. hierzu A. Becker u. H. Holthausen, Heid. Akad. d. Wiss. (A) 1913, 6. Abh.; O. Hahn, Ber. d. D. chem. Ges. 59, 2014, 1926; A. Becker, ZS. f. Phys. 83, 701, 1933; über die Rolle des Bariums insbesondere Cl. Lieseberg, ZS. f. phys. Chem. (B) 47, 269, 1940.

an der um eine bekannte Radiummenge vermehrten Lösung fortführt und auf die Summierung der Wirkung prüft.

Ein anderer zur Prüfung geeigneter Weg ist derjenige der *Bleifiltermethode*, der in unserer Anordnung, sofern nur geringe Bleidicken zur Verwendung kommen, zwar nur erste Andeutungen zu machen vermag. Es ist hierbei noch sehr zu beachten, daß ein Schluß auf die radioaktive Zusammensetzung eines Präparats aus der Abhängigkeit der gemessenen γ -Intensität von der Bleifilterdicke im Zylinderkondensator nur dann zulässig ist, wenn der Vergleich mit einem Normalpräparat erfolgt, das dem zu messenden Präparat, abgesehen von seiner Stärke, in physikalischer und geometrischer Hinsicht völlig gleicht. Während der Vergleich des voll erhaltenen *Gl 1* mit unserem festen Normalpräparat ohne Bleifilter stets die gleichen Werte lieferte unabhängig davon, ob das Normalpräparat um einige cm mehr oder weniger tief in der Mitte von *Z 1* sich befand, waren die Werte für *Gl 1* bei 10 mm Blei deutlich von dieser Lage abhängig und konnten bis zu 6 v. H. niedriger gefunden werden als ohne Bleifilter. Es rührt dies von der verschiedenen Größe und Form der Strahlenquelle in beiden Fällen her, wodurch auch der Strahlengang in den Filtern beeinflusst wird. Wir haben daher bei allen Filterbeobachtungen an unseren geometrisch gleichbeschaffenen Gluckerfläschchen die Radium-Äquivalente aus dem Vergleich mit dem Präparat *Gl 1* entnommen. Die relative γ -Wirkung war in diesem Falle für *Gl 1*

mit Bleidicke	0	4	10 mm
γ -Wirkung	1	0,605	0,400

2. Reines Radiothorpräparat.

Wir haben unseren Messungen ein gelöstes Radiothorpräparat der Auer-Gesellschaft zugrunde gelegt, das am 16. September 1940 rein von Mesothor abgetrennt worden ist. Das mit einem Teil der Lösung beschickte Fläschchen *Gl 5* wurde 90 Stunden lang ausgegluckert d. i. eine Zeitdauer, in welcher vorhandene γ -Strahler praktisch völlig abgeklungen sind, falls keine Neubildung erfolgen kann. Um einen Flüssigkeitsverlust durch Verdampfen möglichst auszuschalten, wird der eintretende Luftstrom in Wasservorlagen mit Wasserdampf gesättigt.

Die Ergebnisse der angeschlossenen γ -Messung ohne Bleifilter werden durch die in Fig. 3 eingezeichneten Beobachtungspunkte dargestellt, wobei *Gl 1* als Vergleichspräparat diente. Es war uns sehr überraschend, daß die γ -Wirkung nicht, wie erwartet, vom Nullwert an zu steigen beginnt, sondern daß sogleich nach dem Abschluß des Fläschchens ein erhebliches Ra-Äquiv. der γ -Strahlung festgestellt wird.

Man hätte zunächst vermuten können, daß es sich nicht um eine reine Radiothorlösung handle und daß der vorhandene Ausgangswert der Ordinate auf vorhandenes Mesothor hinweisen könnte, obwohl dies der Angabe der Lieferfirma widersprechen würde¹⁾. Eine andere Auffassung konnte die sein, daß vielleicht beim Ausgluckern die Thor-Emanation nicht so rasch aus dem Fläschchen entfernt werden kann, daß nicht ein gewisser Bruchteil derselben zerfällt und ständig die Zerfallsprodukte im Fläschchen neu nachbildet. Zwischen diesen beiden Annahmen kann nun der beobachtete zeitliche Anstieg der Wirkung tatsächlich nicht entscheiden. Wäre nämlich

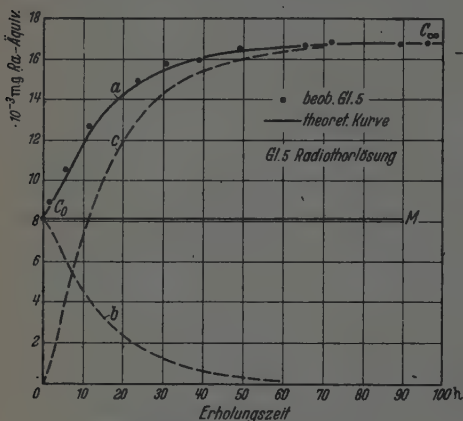


Fig. 3. Zeitlicher Gang der γ -Aktivität einer ausgegluckerten R.Th.-Lösung.

ein Mesothor-Gehalt von 0,0081 mg Ra-Äquiv. (ohne Bleifilter gemessen) vorhanden, so wäre dessen γ -Wirkung innerhalb der verzeichneten Zeiten praktisch konstant und durch die Gerade *M* dargestellt. Der beobachtete zeitliche Anstieg wäre von dieser Ausgangslinie an zu rechnen und würde für das Radiothor ein Ra-Äquiv. (stets unter den jeweiligen Meßbedingungen) von 0,0168—0,0081 = 0,0087 mg liefern. Berechnet man für diesen Endwert $C_{\infty} - C_0$ den unter solchen Voraussetzungen zu erwartenden Anstieg von C_0 aus, so erhält man die ausgezogene Kurve *a*, welche die Beobachtung mit befriedigender Genauigkeit wiedergibt. Wenn andererseits die nach dem Ausgluckern verbliebene Wirkung C_0 einer Thor-Restaktivität zukäme, so kann die anschließende Beobachtung aufgefaßt werden als das Ergebnis einer Übereinanderlagerung der Strahlung der von C_0 ab zeitlich abklingenden Restaktivität, wie sie durch Kurve *b* gegeben ist, und der Strahlung der aus dem Gesamtpräparat sich gemäß Kurve *c* neubildenden Induktion. Man erkennt nun, daß die Summierung der Ordinaten der beiden gestrichelten Kurven *b* und *c* tatsächlich zur ausgezogenen Kurve *a* führt.

¹⁾ Das letztere Argument fällt bei einem unbekannten Präparat überhaupt weg

Diese Übereinstimmung im Ergebnis beider Annahmen ergibt sich auch mit Strenge analytisch. Denn es ist

$$\begin{aligned} C_0 + (C_\infty - C_0) \cdot \left\{ 1 + \frac{\lambda_B}{\lambda_C - \lambda_B} \cdot e^{-\lambda_C \cdot t} + \frac{\lambda_C}{\lambda_B - \lambda_C} \cdot e^{-\lambda_B \cdot t} \right\} \\ = \frac{C_0}{\lambda_B - \lambda_C} \{ \lambda_B \cdot e^{-\lambda_C \cdot t} - \lambda_C \cdot e^{-\lambda_B \cdot t} \} + \\ + C_\infty \cdot \left\{ 1 + \frac{\lambda_B}{\lambda_C - \lambda_B} \cdot e^{-\lambda_C \cdot t} + \frac{\lambda_C}{\lambda_B - \lambda_C} \cdot e^{-\lambda_B \cdot t} \right\}. \end{aligned}$$

Um auch die zahlenmäßige Auswertung entsprechender Messungen in jedem praktisch auftretenden Falle zu erleichtern, seien die von uns berechneten Werte für An- und Abklingung der Thor-Induktion hier auszugswise zusammengestellt.

Tabelle 1. Entwicklung von ThB und ThC bzw. C'' aus einer konstant bleibenden Muttersubstanz. $\lambda_B = 0,0654 \text{ Std.}^{-1}$, $\lambda_C = 0,684 \text{ Std.}^{-1}$.

Stunden:	2	4	6	8	10	15
Th B	0,1226	0,2302	0,3246	0,4074	0,4800	0,6250
Th C''	0,0568	0,1556	0,2549	0,3452	0,4250	0,5854

Stunden:	20	30	40	50	60	80
Th B	0,7296	0,8594	0,9269	0,9620	0,9802	0,9947
Th C''	0,7010	0,8446	0,9192	0,9580	0,9781	0,9941

Tabelle 2. Abfall von ThC'' nach langer Exposition.

Stunden:	2	3	5	8	10	16
Th C''	0,9461	0,8987	0,7972	0,6575	0,5771	0,3896

Stunden:	20	30	40	50	60	80
Th C''	0,2997	0,1556	0,0809	0,0420	0,0218	0,0059

Das Ergebnis der Ausglückerversuche hat uns genötigt, die Wirksamkeit dieses Verfahrens eingehender zu prüfen. Wir haben hierzu vier Glückerfläschchen genau gleicher Größe mit einer abgewogenen Menge eines alten Thorsalzes beschickt und das Gewicht der hergestellten Lösungen des Salzes in allen Fällen gleich groß gewählt. Die Fläschchen unterschieden sich nur durch die Innenröhre, durch welche die Luftzuführung zur Lösung erfolgte, und zwar enthielt der untere den Gasaustritt regelnde Abschluß der Röhre

bei Gefäß A eine 5 mm weite Öffnung (große Gasblasen),
 „ „ B „ 1 „ „ „ (kleinere „ „),
 „ „ C ein Schottfilter 3 (15/40 μ Porenweite),
 „ „ D „ „ 4 (5/15 μ „ „).

Mittels eines gemessenen Luftstromes variierter Geschwindigkeit wurde die Emanationsabgabe dieser Gefäße im Thoron-Kondensator gemessen. Wir verzeichnen im folgenden die auf jeweils gleiche Thorsalzmenge bezogene Wirkung der Emanation in willkürlichen Einheiten.

Tabelle 3. Abhängigkeit der gemessenen Emanationswirkung von der Luftblasengröße.

A	B	C	D
Strömungsgeschwindigkeit 62 Liter/Std.			
2,70	2,71	4,21	3,92
Strömungsgeschwindigkeit 75 Liter/Std.			
2,61	2,66	3,91	3,73

Tabelle 4. Abhängigkeit der Emanationswirkung von der Strömungsgeschwindigkeit bei Gefäß C.

Liter/Std.	9	34	58	100
Emanation.	6,57	5,77	4,41	3,82

Man sieht, daß die Güte der Entgasung einer Lösung erheblich von der Feinheit der Gasverteilung abhängt und daß in unserem Falle die mittlere Porenweite des Gefäßes C die beste Wirkung liefert. Wenn andererseits die höchsten Werte bei der langsamsten Gasströmung beobachtet werden, so ist zu beachten, daß diese Strömungsmessungen unmittelbar die Emanationsdichte im Kondensator anzeigen, während die tatsächlich vom Luftstrom der Lösung entnommene Emanation von geringem Zerfall unterwegs abgesehen, durch Multiplikation dieser Dichtewerte mit der durchströmenden Gasmenge erhalten werden. Es ergibt sich daher, wie zu erwarten, eine um so bessere Entfernung der Emanation, je größer die Gasgeschwindigkeit ist, wobei sich wiederum eine bessere Ausbildung des Emanationsgleichgewichts zwischen Lösung und Luftstrom einstellen wird, je feiner die Blasenbildung. Es ist uns aber auch mit dem günstigsten Gasfilter nicht gelungen, eine auch nur annähernde Verhinderung von Induktionsnachbildung im Gluckerfläschchen zu erzielen. Würde sich ein vollständiges Verteilungsgleichgewicht der Emanation einstellen, so wäre¹⁾

$$\frac{\text{fortgeführte Emanation}}{\text{gebildete Emanation}} = \frac{1}{1 + \lambda \alpha \frac{W}{L}},$$

wo $\lambda = 0,0127 \text{ sec}^{-1}$ die Zerfallskonstante der Thor-Emanation, α der Verteilungskoeffizient, W die Flüssigkeitsmenge und L die in der Sekunde

¹⁾ Vgl. A. Becker, Heid. Akad. d. Wiss. (A) 1920, 6. Abh.

durchströmende Luftmenge, beide Mengen im gleichen Maß gemessen, ist. Während danach für Radiumlösungen ($\lambda = 0,21 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$) in Übereinstimmung mit der Erfahrung schon kleine Gasströme eine praktisch vollständige Entgasung bewirken, ist diese im Falle des Thors noch bei $L = 35 \text{ Liter/Stunde}$ in unseren Versuchen bei Zimmertemperatur nur bis auf einen Rest von etwa 4 v. H. zu erreichen. Wenn unsere Beobachtungen im allgemeinen ein wesentlich ungünstigeres Resultat zeigten, so deutet dies auf die Schwierigkeit hin, beim Durchgluckern auch mit kleinen Blasen dem Verteilungsgleichgewicht genügend nahe zu kommen. Es läge für den beabsichtigten Zweck zwar noch die Möglichkeit einer Entgasung bei höherer Temperatur vor. Doch schien uns dieser Weg nicht ohne Bedenken gangbar in den Fällen, in denen eine mehrtägige fortlaufende Entlüftung erforderlich ist.

Zu einer Entscheidung in der Frage nach der Ursache der Anfangs- γ -Aktivität unserer Lösung mußte daher anderweitige Erfahrung herangezogen werden. Einen ersten, wenn auch nicht von vornherein entscheidenden Fingerzeig lieferte die Untersuchung der Lösung auf Radium-Emanation. Der Nachweis der völligen Abwesenheit der letzteren ließ vermuten, daß auch die Gegenwart von Mesothor kaum anzunehmen ist. Wir haben weiterhin den zeitlichen Gang der γ -Aktivität von Gl 5 über fast ein Jahr verfolgt und folgendes Ergebnis erhalten:

Tabelle 5. Zeitlicher Verlauf der γ -Aktivität von Gl 5.

Alter:	56	140	205	286	318	330 Tage
Rel. Gehalt .	94,6	86,94	81,46	75,13	72,76	71,9
mg Ra-Äqu. .	1680	1542	1448	1336	1292	$1278 \cdot 10^{-5}$
mg frisch ...	1776	1774	1777	1778	1776	$1778 \cdot 10^{-5}$

Das Alter haben wir gerechnet vom Tage der Abtrennung des Radiothors. Der Berechnung des relativen Gehalts ist die Zerfallskonstante $\lambda = 0,001 d^{-1}$ zugrunde gelegt.

Die Beobachtung zeigt, daß der Zerfall unseres Präparats mit einer bemerkenswerten Genauigkeit durch die benutzte Zerfallskonstante des Radiothors dargestellt wird, was wir einerseits als zuverlässigen Nachweis der Reinheit unseres Radiothorpräparats, andererseits als eine neue Prüfung der Sicherheit des Konstantenwerts ansehen dürfen. Zur Erleichterung anderweitiger Untersuchungen an Radiothorpräparaten seien noch einige weitere von uns berechnete Zahlenwerte der Zerfallstabelle hier mitgeteilt.

Schließlich konnte noch die *Bleifiltermethode* als ein Hilfsmittel zur Erkennung der Zusammensetzung unseres Präparats herangezogen werden.

Tabelle 6. Zeitlicher Zerfall des Radiothors. $\lambda = 0,001 d^{-1}$.

Tage:	0	20	40	60	80	100	120
<i>R</i>	100	98,02	96,08	94,18	92,31	90,48	88,70

Tage:	150	200	240	280	320	360	400
<i>R</i>	86,07	81,87	78,66	75,58	72,61	69,77	67,03

Der Vergleich unserer Lösung *Gl 5* mit der Radiumlösung *Gl 1* ergab den folgenden relativen Gang des γ -Strahl-Äquiv. von *Gl 5* mit der Bleidicke:

Bleidicke	0	4	10	15 mm
γ -Äquiv.....	1	0,978	1,057	1,071

also eine bekannterweise¹⁾ auf Radiothor hindeutende Zunahme mit größeren Dicken.

Nach diesen Feststellungen und der von uns an einer schwächeren Probe vorgenommenen weiteren Prüfung, daß der zeitliche Gang auch der Emanationsabgabe des Präparats im Thoron-Kondensator mit demjenigen der γ -Strahlung parallel läuft, gewinnt unser Radiothorpräparat die Bedeutung eines Normals, das insbesondere den Emanationsmessungen an Thorpräparaten zur Grundlage dienen kann.

3. Technisches Mesothorpräparat.

Es handelt sich hier um eine Probe des von der Auer-Gesellschaft am 16. September 1940 vom Radiothor befreiten Mesothors. Zu ihrer Untersuchung haben wir einen abgewogenen Teil in einem Gluckerfläschchen *Gl 3* gesammelt und dabei Sorge getragen, daß die gesamte Flüssigkeitsmenge im Fläschchen möglichst mit derjenigen in *Gl 1* und *Gl 5* übereinstimmte.

Die Lösung *Gl 3* wurde 70 Stunden ausgegluckert und hierauf, nachdem keine Änderung der γ -Aktivität mehr festzustellen war, im Alter von 55 Tagen abgeschmolzen. Wir haben es also hier mit einem Präparat zu tun, das bereits einen geringen Radiothorgehalt besitzt, während etwa vorhanden gewesenes ThX früherer Herkunft abgeklungen sein mußte. Der Vergleich seiner γ -Strahlung mit derjenigen von *Gl 1* (ohne Bleifilter) ergab den durch die Kurven *c* und *d* der früheren Fig. 2 verzeichneten zeitlichen Gang. Es ist hier, wie zu erwarten war, eine erhebliche Anfangsaktivität von 0,0158 mg Ra-Äquiv. vorhanden, und der mit guter Näherung lineare Anstieg der Kurvendarstellung *d* deutet im wesentlichen die Nach-

¹⁾ Vgl. O. Hahn, Strahlentherapie 4, 154, 1914; W. Bothe, ZS. f. Phys. 24, 10, 1924.

bildung von Radium-Emanation an. Dieser Anstieg bis zum Radium-Gleichgewicht, d. i. bis zu einem Alter von 85 Tagen, liefert ein Ra-Äquiv. von $0,0202 - 0,0153 = 0,0049$ mg. Dieser Wert darf aber offenbar nicht in seiner Gesamtheit dem Radiumgehalt in *Gl 5* zugeordnet werden, da weder der Anfangs- noch der Endwert der Geraden vom Radiothoreinfluß frei ist. Die Untersuchung der Lösung im Emanometer ergab auch nur einen Radiumgehalt von 0,0038 mg.

Die Verfolgung des Falles erfordert die Berücksichtigung des zeitlichen Mesothorzerfalls und der damit verbundenen Anreicherung der für die γ -Strahlung in Betracht kommenden Zerfallsprodukte. Man muß dabei beachten, daß es bei jungen Mesothorpräparaten nicht genügt, neben Mesothor nur das Radiothor zu betrachten, da das für die γ -Strahlung von ThC'' maßgebende ThX im gegebenen Falle nur bei älteren Präparaten (über ein Jahr) mit dem RTh praktisch im Gleichgewicht steht. Wir geben in Tabelle 7 neben einigen Zerfalls- und Anreicherungsdaten für MTh und RTh einen X-Faktor an, welcher den Bruchteil des zur jeweiligen Zeit vorhandenen RTh anzeigt, welcher tatsächlich infolge Zurückbleibens der ThX-Bildung für die beobachtbare γ -Intensität in Betracht kommt.

Tabelle 7. Bildung von RTh und ThX aus zerfallendem MTh.

$$\lambda_M = 0,103 a^{-1}, \quad \lambda_R = 0,365 a^{-1}, \quad \lambda_X = 69,38 a^{-1}.$$

Tage:	0	30	50	60	80	100	120
<i>M</i>	100	99,16	98,60	98,32	97,77	97,22	96,67
<i>R</i>	0	0,833	1,368	1,627	2,146	2,649	3,137
X-Faktor		0,825	0,896	0,913	0,936	0,950	0,957

Tage:	150	180	200	250	300	330	350
<i>M</i>	95,86	95,05	94,51	93,19	91,88	91,11	90,60
<i>R</i>	3,848	4,528	4,969	6,018	6,997	7,515	7,913
X-Faktor	0,966	0,972	0,975	0,981	0,984	0,985	0,986

Zur quantitativen Auswertung der Kurve *d* der Fig. 2 benutzen wir nun für die γ -Intensität der Thorprodukte den Ansatz

$$a \cdot \{\lambda_M \cdot M + k \cdot \lambda_R \cdot X \cdot R\} = \gamma,$$

worin die Konstante *k* für unsere ohne Bleifilter durchgeführten Messungen den Wert 1,55 erhält.

Wir setzen nun fest, daß unmittelbar nach dem Ausgluckern von *Gl 8* (Alter 55 Tage) die gemessene γ -Strahlung dem vorhandenen MTh (das wir in Hundertteilen des bei seiner Reinherstellung vorhandenen Betrages einsetzen) und — wegen der ungenügenden Wirksamkeit des Aus-

gluckerns — rund der Hälfte (vgl. Fig. 3) der in dieser Zeit nacherzeugten „wirksamen“ RTh-Menge zukommt, während im Alter von 85 Tagen außer der etwas verringerten MTh-Menge und dem ganzen Radiumbeitrag das gesamte entstandene „wirksame“ RTh in Betracht kommt. Dann ist

$$55 \text{ Tage} \quad a \{0,103 \cdot 98,46 + 1,55 \cdot 0,365 \cdot \frac{1,50}{2} \cdot 0,905\} = 0,0153,$$

$$85 \quad „ \quad Ra + a \{0,103 \cdot 97,63 + 1,55 \cdot 0,365 \cdot 2,27 \cdot 0,939\} = 0,0202.$$

Daraus findet sich der Faktor $a = 0,00145$ und der Radiumgehalt von Gl 3 $Ra = 0,0039$ mg in befriedigender Übereinstimmung mit der Emanationsmessung. Man erhält außerdem für das Alter von 55 Tagen den Mesothorgehalt¹⁾ zu

$$MTh = 0,0147 \text{ mg Äquiv.}$$

und für das Alter von 85 Tagen den „wirksamen“ Radiothorgehalt¹⁾ zu

$$RTh = 0,0017 \text{ mg Äquiv.}$$

Zur Prüfung der Zuverlässigkeit dieser Ergebnisse haben wir die γ -Strahlung von Gl 3 weiter verfolgt und ohne Bleifilter gefunden:

Alter:	85	192	271	318	330 Tage
γ -Äquiv.....	202	217	227	233	$235 \cdot 10^{-4}$ mg

Berechnet man nun beispielsweise den γ -Wert für 330 Tage nach obigem Verfahren, so wird

$$\gamma = 0,0039 + 0,00145 \{0,103 \cdot 91,11 + 1,55 \cdot 0,365 \cdot 7,515 \cdot 0,985\} \\ = 0,0236 \text{ mg,}$$

was unter Berücksichtigung der Abrundungen bei der Rechnung mit dem beobachteten Wert befriedigend übereinstimmt.

Es sei noch das Ergebnis der Thor-Emanationsmessung hinzugenommen. Nach Unterbrechung der γ -Messung von Gl 3 im Alter von 330 Tagen haben wir für das Verhältnis der Emanationswirkung von Gl 3 und Gl 5 im Thoron-Kondensator bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten $Gl\ 3/Gl\ 5 = 0,458$ gefunden, woraus sich der „wirksame“ Radiothorgehalt von Gl 3 nach der vorausgegangenen γ -Messung von Gl 5 zu $0,00585$ mg Äquiv. ergibt, während aus dem mitgeteilten Ansatz für die γ -Messung $0,00607$ mg Äquiv. folgt.

Wir können schließlich noch auf das Ergebnis der Bleifiltermethode hinweisen. Tabelle 8 gibt das zu drei verschiedenen Zeiten gemessene relative γ -Äquivalent von Gl 3 für vier Bleifilterdicken.

¹⁾ Ohne Bleifilter gemessen.

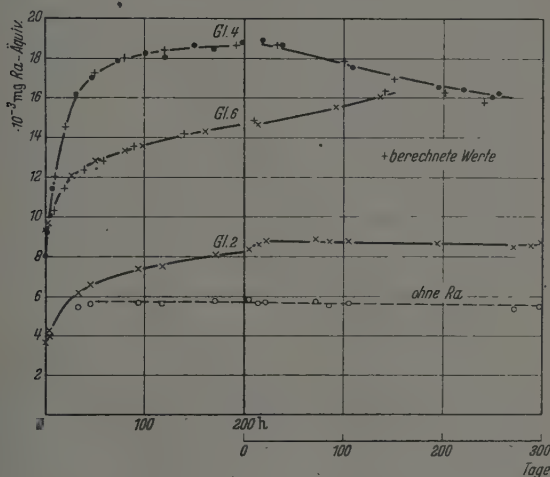
Tabelle 8. Relatives γ -Äquiv. von Gl 3.

Bleiddicke mm:		0	4	10	13
Alter in Tagen	126	1	0,998	0,987	0,973
	196	1	0,994	0,988	0,973
	320	1	1,005	1,006	1,007

Der Unterschied gegen reines RTh und dessen Einfluß mit wachsendem Alter ist ersichtlich. Zu quantitativen Angaben über den Gehalt wären solche Messungen bei kleinen Filterdicken nicht geeignet¹⁾.

4. Mischpräparate.

Es seien hier einige Beispiele für die Durchführung unseres Untersuchungsverfahrens an von vornherein unbekannten Präparaten kurz

Fig. 4. γ -Strahlung von Mischpräparaten.

betrachtet. Es handelt sich um drei aktivierte Zinkblenden, die in den Gluckerfläschchen leicht in Lösung übergeführt werden können. Hierbei haben wir Wert darauf gelegt, die Flüssigkeitsmenge in allen Fällen gleich groß und mit der im Radiothornormal Gl 5 enthaltenen übereinstimmend zu erhalten, eine Vorbedingung insbesondere für eine zuverlässige Auswertung des Thoron-Strömungsverfahrens.

¹⁾ Vgl. W. Bothe, ZS. f. Phys. 24, 15, 1924.

Das Ergebnis der γ -Strahlungsmessung nach durchschnittlich dreitägigem Ausglücken wird in Fig. 4 veranschaulicht. Wir haben hier eine kurzzeitige und eine langzeitige Meßperiode durch die verschiedene Wahl der Abszissenwerte auseinandergehalten. Aus praktischen Gründen wird im allgemeinen die erstere für eine erschöpfende Gehaltsbestimmung ausreichen müssen. Wir haben die Ausdehnung der Beobachtung auf lange Zeiten nur zum Zweck einer anschaulichen Prüfung der kurzzeitig erhaltenen Ergebnisse vorgenommen.

Man sieht, daß die γ -Intensität in keinem Falle den Nullwert erreicht und daß ihr anfänglich rascher zeitlicher Anstieg stets die Gegenwart von Radiothor anzeigt. Während dieser Anstieg ohne weiteres keinen auffallenden Hinweis auf etwaige radioaktive Begleitstoffe zu enthalten scheint, ergeben sich in langen Zeiten typische Unterschiede, indem im einen Falle ein Abfall, im anderen ein Anstieg und im dritten eine nahe Konstanz der Strahlung kenntlich wird. Eine Analyse der kurzzeitigen Kurventeile ist nur, dann aber ausreichend, durch Hinzunahme der Ergebnisse von Emanationsmessungen durchführbar.

Gl 4. Die nach Herstellung der Lösung mehrfach ausgeführte Emanometer-Messung lieferte einen Radiumgehalt derselben von 0,0022 mg. Aus der anschließenden Messung der Thoremation war auf einen Radiothorgehalt von 0,0171 mg Ra-Äquiv. (ohne Bleifilter gemessen) zu schließen. Da ThC'' nach 80 Stunden praktisch mit RTh im Gleichgewicht ist, falls es auch das ThX ist, so ist die zu dieser Zeit gehörige Ordinate 0,0180 mg als Summe der anfänglichen Ra-Äquiv. des gesamten Radiothors und etwaigen Mesothors und des dieser Zeit entsprechenden Erholungswertes (0,0010 mg) der Ra C-Strahlung anzusehen. Da nun die Differenz $0,0180 - 0,0010 = 0,0170$ mit dem Ergebnis der Thoron-Messung praktisch übereinstimmt, ist mindestens sehr angenäherte MTh-Freiheit des Präparats zu folgern.

Wir machen jetzt noch folgenden Ansatz: Bezeichnen wir das γ -Äquiv. des gesamten Radiothors im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten zur Zeit 0 — Beginn der γ -Messungen — mit R , mit Ra den γ -Wert des vorhandenen Radiums im Gleichgewicht, so ist

$$\text{nach 80 Stunden } 0,996 \cdot R + 0,45 \cdot Ra = 0,0180$$

$$\text{„ 38 Tagen } 0,962 \cdot R + Ra = 0,0186$$

$$\text{woraus folgt } R = 0,0170 \text{ und } Ra = 0,0023$$

in auffallend guter Übereinstimmung mit dem vorhergehenden. Setzen wir also für unser Präparat und die Zeit 0 an

Ra-Gehalt	0,0022 mg,
RTh-Gehalt	0,0170 mg Äquiv.

und berechnen damit die für beliebige Zeiten bis zu den berücksichtigten 255 Tagen theoretisch zu erwartenden γ -Werte, so erhält man die mit + eingetragenen Punkte, die sich der Beobachtung gut anschließen. Wenn sie nach größeren Zeiten hin einen etwas rascheren Abfall andeuten, so könnte dies durch eine Spur MTh oder dadurch erklärbar sein, daß in unserem Falle wegen Unkenntnis des absoluten Präparatalters der X-Faktor nicht berücksichtigt werden konnte.

Gl 6. Die Emanometermessung dieses Präparats lieferte einen Radiumgehalt von 0,0041 mg, und nach den Messungen im Thoron-Kondensator fand sich ein anfänglicher Radiothorgehalt von 0,0034 mg Äquiv. Aus der γ -Kurve wird ein anfänglich geringerer, später stärkerer Aufstieg als bei Gl 4 ersichtlich, was auf den geringeren RTh- und größeren Ra-Gehalt hinweist. Aus dem nach 80 Stunden gemessenen γ -Wert folgert man für die Zeit 0 $\gamma - \text{Ra} - \text{R} = 0,0133 - 0,0019 - 0,0034 = 0,0080$ mg als Anfangs- γ -Äquiv. vorhandenen Mesothors. Dann findet sich aus $\gamma_0 = 0,0093$, daß nach dem mehrtägigen Ausgluckern der Lösung noch eine RTh-Aktivität von 0,0013 mg, d. i. 38 v. H. des vorhandenen Gehalts durch die γ -Strahlung der Induktion nachweisbar blieb. Um unsere Ergebnisse am Gesamtverlauf der γ -Kurve zu prüfen, haben wir

1. den Anstieg der Ra- γ -Strahlung von 0 an,
2. den Abfall der ThC''- γ -Strahlung von 0,0013 an,
3. den anfänglichen Anstieg der RTh-Wirkung auf 0,0034 und den folgenden zeitlichen Abfall mit der Zerfallskonstanten des RTh,
4. die γ -Strahlung des MTh und des von ihm neu gebildeten RTh zu berücksichtigen. Man erhält so die mit + eingetragenen Punkte, deren Lage die Zuverlässigkeit unseres Bestimmungsverfahrens erkennen läßt.

Gl 2. Dieses Präparat zeigt eine sehr bemerkenswerte Konstanz seiner γ -Strahlung und insbesondere auch — wie nach Abzug der Ra- γ -Strahlung zu erkennen ist — der γ -Strahlung ihrer Thor-Bestandteile schon von dem Zeitpunkt (etwa 80 Stunden) ab, in dem die Thorinduktion im Gleichgewicht ist. Für den Ra-Gehalt ergaben die Emanometermessungen 0,00322 mg, während der anfängliche RTh-Gehalt zu 0,00418 mg Äquiv. gefunden wurde. Zum Unterschied gegen die bisherige Behandlung der γ -Kurve sei die vorliegende einmal von rückwärts her analysiert. Wir nehmen

hierzu noch die Thoron-Messung nach 300 Tagen zu Hilfe, welche einen RTh-Gehalt von 0,0089 mg Äquiv. lieferte. Für dieses Alter folgt daraus ein MTh-Gehalt von $0,0086 - 0,0032 - 0,0089 = 0,00150$ mg Äquiv., woraus sich für die Zeit 0 der Wert 0,00163 berechnet. Wir berechnen nun hiermit für einige verschiedene Zeiten die oben unter Gl 6 aufgezählten Einzelvorgänge, um das Ergebnis ihrer Summierung mit der Beobachtung zu vergleichen.

Tabelle 9. Analyse und Synthese von Gl 2. mg Äquiv. *

Alter:	0	100 Std.	100 Tage	200 Tage	300 Tage
MTh + von ihm gebildetes → RTh	0,001 63	0,001 63	0,001 59	0,001 55	0,001 50
Ra	0	0	0,000 23	0,000 43	0,000 62
Ra	0	0,001 71	0,003 22	0,003 22	0,003 22
Summe	0,001 63	0,003 34	0,005 04	0,005 20	0,005 34
Im ganzen beob...		0,007 44	0,008 77	0,008 60	0,008 50
Freies RTh → ...		0,004 10	0,003 73	0,003 40	0,003 16
RTh → für $t = 0$	0,004 18	0,004 10	0,004 12	0,004 16	0,004 26
	beob.		ber.		

Das Präparat ist durch einen besonders hohen RTh-Gehalt und einen relativ erheblichen Ra-Gehalt ausgezeichnet. Man sieht, daß vom vorhandenen RTh nur ein kleiner Teil innerhalb der Beobachtungsdauer vom vorhandenen MTh erzeugt worden ist und daß diese Nachbildung den Zerfall des ursprünglich vorhandenen, genetisch mit dem festgestellten MTh-Gehalt nicht verbundenen und daher von uns als „frei“ bezeichneten RTh zu einem wesentlichen Teil kompensiert. Daß die Extrapolation des aus den γ -Messungen zu verschiedenen Zeiten erschlossenen freien RTh-Gehalts auf die Zeit 0 eine kaum besser zu erwartende Konstanz dieses auch mit der anfänglichen Thoron-Messung zusammenfallenden Anfangswerts führt, stellt eine anschauliche Prüfung der Kurve in ihrer Gesamtheit dar. Man sieht auch, daß der zur Zeit 0 beobachtete γ -Wert von 0,00863 auf rund halbe Entfernung der Thorinduktion während des Ausgluckerns hinweist, wie dies auch in anderen Fällen genähert beobachtet worden ist.

Für die Unterstützung der Untersuchung danken wir der W. Maier G. m. b. H. in Schwennigen a. N. und der Bad Heidelberg A.-G.

Heidelberg, Philipp Lenard-Institut der Universität.

(Aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A.-G.)

Ergänzung zur Arbeit „Über optische Kenngrößen starker Elektronenlinsen“¹⁾.

Von Joachim Dosse.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1941.)

Während des Druckes der obengenannten Abhandlung (im folgenden als „D“ zitiert) erschienen zwei Arbeiten von M. v. Ardenne in der ZS. f. Phys. 117, 602, 1941 und 117, 657, 1941 (im folgenden als „A 1“ und „A 2“ zitiert), in denen verschiedentlich gleiche oder ähnliche Fragestellungen wie in „D“ mit einigen Abweichungen in den Ergebnissen behandelt werden. Da in der zusammenfassenden Arbeit „D“, S. 723—727 die bisher bekannten Ergebnisse besprochen worden sind, sollen ergänzend auch die Arbeiten „A 1“ und „A 2“ berücksichtigt werden, indem Verfahren und Ergebnisse aus den drei genannten Arbeiten miteinander verglichen werden.

1. Es wird in „A 1“ ein Schattenbildverfahren („A 1“, Fig. 1) zur Bestimmung von Brennweiten benutzt. Dieses liefert richtige Werte, wenn der Strahlengang hinter dem bildseitigen Brennpunkt *geradlinig* ist, wie es bei Glaslinsen fast immer, bei Elektronenlinsen nur dann der Fall ist, wenn diese *schwach* (kurz) sind, also die Brennpunkte merklich außerhalb des Feldes liegen. Die letztere Bedingung ist bei den in „A 1“, Fig. 10 mitgeteilten Versuchen und Betrachtungen über die Minimalbrennweite jedoch keineswegs erfüllt. Die in „A 1“, Fig. 10 als Ordinate aufgetragene Größe stellt daher grundsätzlich nicht die Brennweite der Linse, sondern lediglich einen Kehrwert der Schattenbildgröße dar, der nur im linken, absteigenden Teile der Kurve Fig. 10 („A 1“) annähernd gleich der Brennweite ist. Daß die Schattenbildgröße selbst mit wachsender Durchflutung der Linsenspule zunächst von kleinen Werten bis zu einem Höchstwerte steigt und dann wieder abfällt, macht man sich an Hand des Verlaufes eines parallel zur Achse von der Dingseite her in die Linse einfallenden Strahles

¹⁾ ZS. f. Phys. 117, S. 722, 1941.

leicht klar¹⁾. Ebenso erkennt man, daß der zweite und beliebig viele weitere Äste der Darstellung in „A 1“, Fig. 10 durch das Auftreten eines bzw. mehrerer weiterer Brennpunkte innerhalb des Linsenfeldes gekennzeichnet sind¹⁾. Das Auftreten entsprechender „Zwischenbilder“ bei Abbildung mittels starker Magnetlinsen hat Ruska²⁾ diskutiert.

Die *Brennweite* ist jedoch umgekehrt proportional der Neigung des parallel einfallenden Strahles beim Schnitt mit der Achse, d. h. im Brennpunkt (vgl. „D“, Fig. 3 und 4). Infolge der Krümmung der Strahlen hinter

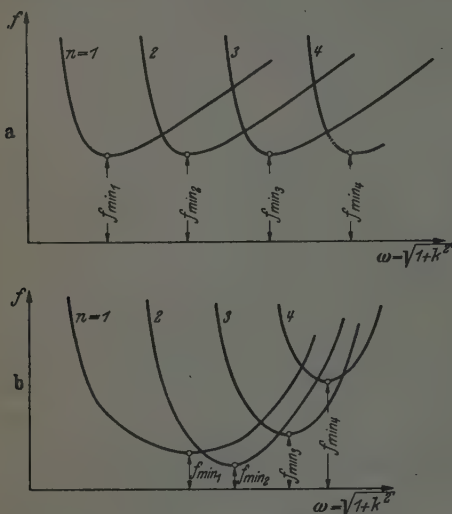


Fig. 1.

Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Brennweiten f (1., 2., 3., ... Ordnung) einer Magnetlinse von der Linsenstärke $\omega = \sqrt{1 + k^2}$; k^2 wächst anfangs mit dem Quadrat der Durchflutung D der Linsenspule, später, bei stärkerer Sättigung, schwächer als mit D^2 .

a) Linse mit glockenförmiger Feldkurve (vgl. W. Glaser, a. a. O.).

b) Linse, deren Feldkurve mit wachsender Durchflutung infolge magnetischer Sättigung flacher wird (vgl. „D“, Fig. 1 und 8 sowie S. 736).

dem noch im Feldbereich liegenden Brennpunkte zur Achse hin ist die wirkliche Brennweite also im allgemeinen *kleiner* als der in „A 1“, Fig. 10 aufgetragene Wert, das Schattenbildverfahren täuscht also zu große Brennweiten vor, nicht zu kurze, wie in „A 1“, S. 604 angegeben wird.

Wie in vorstehender Fig. 1 schematisch dargestellt ist, hat man beim Auftreten von $n - 1$ Zwischenbildern bzw. -brennpunkten innerhalb des Feldbereiches der Linse *gleichzeitig*, d. h. bei fester Linsenstärke (Durchflutung), n verschiedene Brennweiten, die man wahlweise zur Abbildung

¹⁾ Vgl. z. B. W. Glaser, ZS. f. Phys. 117, 285, 1941, Fig. 7. Entsprechende experimentelle Beobachtungen sind an jeder Konzentrierspule leicht zu machen und schon früh beschrieben worden. Vgl. z. B. E. Wiedemann u. A. Wehnelt, Ann. d. Phys. u. Chem. (Poggendorf) 64, 606, 1898; ausführlich auch bei M. J. Thibaud, Journ. Phys. 10, 161, 1929. — ²⁾ E. Ruska, ZS. f. Phys. 89, 90, 1934, insbesondere S. 109.

benutzen kann, indem man das Objekt vor dem zugehörigen Brennpunkt anordnet (vgl. auch Ruska, a. a. O. u. Glaser, a. a. O.). Die gegenseitige Lage der Brennweitenkurven sowie die Lage und Tiefe der Minima (Fig. 1b) hängt von der Feldkurvenform und deren Veränderung mit wachsender Durchflutung der Linsenspule ab (vgl. „D“, Fig. 1 und 8 sowie S. 736).

Zuverlässige und richtige Werte der Brennweiten erhält man aus der Abbildung von Objekten bekannter Größe (vgl. „D“, Fig. 7 und 8 sowie S. 734—736). Allerdings ist das Auftreten von Zwischenbildern innerhalb des Linsenfeldes nach den bisherigen Erfahrungen (vgl. Ruska, a. a. O. und „D“, S. 736) mit einer merklichen Abnahme der Bildgüte verknüpft.

In „A 1“, S. 610 wird festgestellt, „Die Messungen Fig. 10¹⁾ zeigen nunmehr auch experimentell, daß der Fall der sogenannten kurzen Linse für stärker erregte magnetische Polschuhlinsen keineswegs gegeben ist“. Hiermit wird in der Arbeit „A 1“ selbst also gerade die Bedingung als *nicht* erfüllt gekennzeichnet, unter der die Schattenbildmessung richtige Werte liefert. Zur Form der Feststellung sei bemerkt, daß die Tatsache der nichtkurzen Linse bereits 1931 von Ruska und Knoll²⁾ bei Abbildungsversuchen mittels eisengekapselter Magnetlinsen bemerkt und später von Ruska³⁾ für stärker erregte Polschuhlinsen sowie von Knecht⁴⁾ für eine einfach gekapselte Linse zahlenmäßig nachgewiesen und ausführlich diskutiert worden ist.

2. Die Prüfung der in den hochauflösenden Mikroskopen heute verwendeten Linsen erfordert wegen der Kleinheit der Brennweiten (hoher Vergrößerungen) sehr feine Testobjekte. Hierfür werden in „A 1“ Drahtnetze verwendet. Diese erschienen dagegen für die in „D“ durchgeführten Versuche aus zwei Gründen wenig geeignet:

Erstens lassen sich Brennweiten aus Abbildungen solcher Netze nicht ohne weiteres genügend genau bestimmen, da das Einstellen der Bildebene auf den Leuchtschirm nicht sicher genug möglich ist. Dies rührt daher, daß die Drähte von Elektronen nicht durchdrungen werden, also auch keine Elektronenstreuung hervorrufen, wenn man von der geringen Reflexion an der Drahtoberfläche absieht. Es entstehen deshalb bei nahezu paralleler Bestrahlung praktisch nur Schattenbilder.

¹⁾ Der eigenartige Verlauf der dort gezeigten Kurve wird in „A 2“, S. 673 auf die Wirkung einer besonderen „Nachlinse“ am Ort der Erregwicklung zurückgeführt. — ²⁾ E. Ruska u. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. 12, 389, 1931, insbes. S. 398. — ³⁾ E. Ruska, ZS. f. Phys. 89, 90, 1934, insbes. S. 106, 109 u. 112. — ⁴⁾ W. Knecht, Ann. Phys. 20, 161, 1934, insbes. S. 166 ff.

Zweitens sind die feinsten heute erhältlichen Netze für die Prüfung der Abbildungsfehler, insbesondere des Öffnungsfehlers, zu grob und zu unregelmäßig, wenn es sich um die Untersuchung *kurzbrennweitiger* Linsen handelt; dies wird auch in „A 1“, S. 606 festgestellt, was allerdings in gewissem Gegensatz zum Titel der Arbeit „A 1“ steht¹⁾. So wird auch in „A 1“, Fig. 4 der Öffnungsfehler einer Magnetlinse, die als *kurzbrennweitige* Linse, d. h. mit *wenigen* mm Brennweite betrieben werden kann, bei $f = 30$ (40?) mm Brennweite untersucht. Aus der Fig. 4 („A 1“) erkennt man, daß schon bei dieser großen Brennweite *die Unregelmäßigkeiten selbst eines sehr sorgfältig hergestellten Netzes* für eine zuverlässige Bestimmung der (durch den Öffnungsfehler verursachten) Verzeichnung schon recht störend sind, *die Prüfung kurzbrennweitiger Elektronenlinsen aber praktisch unmöglich machen dürften*. Dagegen ist das in „D“ angewandte Verfahren („D“, Fig. 10) von diesen Mängeln weitgehend frei und hat sich auch für Öffnungsfehlerbestimmungen bei Brennweiten bis zu 1 mm herab gut bewährt, da dort als Testobjekte dünne Fäden (Spinnweben, Asbest) von gleichmäßiger Stärke benutzt werden, deren Verzeichnung bequem meßbar ist. Zur **Ausschaltung** etwa noch vorhandener Schwankungen in der Dicke des Fadens können Bilder auch in zwei oder drei parallelen Stellungen des Fadens aufgenommen werden, die durch Verschiebung der Objektpatrone quer zur Fadenachse auseinander hervorgehen (vgl. „D“, Fig. 10). Je kleiner der Öffnungsfehler der Linse ist, desto dünnere Fäden sind notwendig, da man diese dann dichter an den Brennpunkt heranbringen muß, um eine gut meßbare Verzeichnung im Schattenbild (vgl. „D“, Fig. 9 und 10) zu erhalten, und dabei die Größe des Schattenbildes rasch steigt.

3. Bezüglich der Verzeichnung der Schattenbilder ist folgendes zu bemerken: Die Anschauung der Fig. 15 in „D“ lehrt, daß benachbarte Strahlen in einer gemeinsamen *Meridianebene* (z. B. der Zeichnungsebene der Fig. 15) sich längs der *Kaustik* schneiden. Die entsprechende Zu- oder Abnahme dr einer kleinen radial gerichteten Strecke Δr ist nach „D“ Gleichungen (A 1) bis (A 8)

$$v_{rad} = \frac{dr}{\Delta r} = \frac{3 V_0 C_0}{b^3 \sigma^3} \cdot r^2. \quad (1)$$

Solche Strahlen jedoch, die die Blendenebene auf einem Kreisumfang treffen, also in *tangentialer* Richtung einander benachbart sind, schneiden sich (bei genau zentriertem Strahlengang) *auf der Achse*. Die hierdurch

¹⁾ Allerdings findet sich in „A 1“ auch ein Vorschlag für die Herstellung feinerer Teilungen.

hervorgerufene Zu-(Ab-)nahme in der Vergrößerung der tangentialen Strecken im Schattenbild ergibt sich um den Faktor 3 kleiner als in radialer Richtung, d. h.

$$\nu_{\text{tang}} = \frac{V_0 C_0}{b^3 \sigma^3} \cdot r^2. \quad (2)$$

Die eigentliche Verzeichnung, d. h. die relative Verschiebung $\delta r/r$ eines Punktes muß nach nebenstehender Fig. 2 offenbar gleich dem tangential gemessenen Verhältnis $(d_1 - d_0)/d_1$ sein, das für kleine d_0 ersichtlich mit ν_{tang} identisch ist. In Übereinstimmung hiermit ergibt sich durch Integration der Beträge dr nach Gleichung (1) über r für $\delta r/r$ gerade der Wert ν_{tang} nach Gleichung (2), da sich hierbei der Faktor 3 hebt.

Da in „D“, Fig. 10, $\nu = (d_1 - d_0)/d_1$ gemessen wurde, ist in „D“ in den Gleichungen (A 9) und (A 10) sowie (23) der Faktor 3 zu streichen. Dadurch werden die experimentell ermittelten C_0 -Werte [„D“, Gleichung (24) und (26)] sowie γ_0 und ε_0 in Fig. 18 b] um den Faktor 3 größer als angegeben, also nun höher als die theoretischen Werte. Letzteres ist, obgleich sich die absolute zahlenmäßige Übereinstimmung etwas verschlechtert hat, insofern besser verständlich, als die Differenz auf eine restliche Dezentrierung des Strahlenganges zurückgeführt werden kann (vgl. „D“, S. 737 und 752).

Da in („A 1“) nach Fig. 2 die radiale Vergrößerungszunahme

$$\nu_{\text{rad}} = \frac{\cdot dr}{\Delta r} \equiv \frac{\Delta x_2}{x_2 + \Delta x_2}$$

gemessen wird, ist für dieses Verfahren Gleichung (1) gültig, und es muß in der unter Fig. 2 („A 1“) stehenden Formel für C der Faktor $1/3$ hinzugefügt werden¹⁾.

Zur Ermöglichung eines Vergleiches des Wertes C mit der sonst²⁾ verwendeten Öffnungsfehlerkonstanten [C_0 in „D“, Gleichung (14)] muß noch angegeben werden, daß der in „A 1“, Fig. 2 mit d bezeichnete mitt-

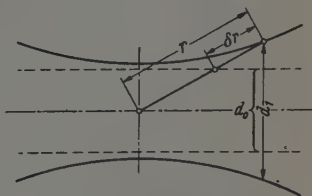


Fig. 2. Zur Verzeichnung des Schattenbildes eines geraden Stabes von der Breite d_0 .

¹⁾ Die Überprüfung der Öffnungsfehlerbestimmung wurde angeregt durch eine Unstimmigkeit im Zahlenfaktor, auf die ich durch das Laboratorium v. Ardenne anlässlich der in der folgenden „Ergänzung“ von M. v. Ardenne erwähnten Diskussion aufmerksam gemacht wurde. — ²⁾ Vgl. z. B. W. Glaser, ZS. f. Phys. 117, 285, 1941; B. v. Borries u. E. Ruska, ZS. f. techn. Phys. 20, 225, 1939; A. Recknagel, Jahrb. d. AEG.-Forschung 7, 15, 1940; H. Boersch, ebenda S. 31.

lere Durchmesser des Strahlenbündels übereinstimmt mit dem Halbmesser des Zerstreuungsscheibchens in der Bildebene [$\delta_G = C_G \cdot \alpha^3$ in „D“, Gleichung (14)]. Danach ist

$$C_G = 8 C_f.$$

Es wäre also für das Beispiel in „A 1“, Fig. 4 $C = 267$. Diesem Wert entspräche mit $f = 30$ mm eine Öffnungsfehlerkonstante $C_G \approx 6 \cdot 10^4$ mm (vgl. hierzu „D“, S. 739).

4. Nach „A 1“, Fig. 11 sowie „A 2“, S. 659, Gleichung (2) ist im Bereich von 80 bis 210 kV die *Minimalbrennweite* f_{\min} *proportional der Beschleunigungsspannung* U gefunden worden. Im Gegensatz hierzu ergibt sich aus Messungen von Ruska¹⁾ und aus „D“, Fig. 8, wenn man die Minima der dort wiedergegebenen Brennweitenkurven über U aufträgt bis 80 kV sowie aus unveröffentlichten Messungen von Ruska bis 220 kV ein *wesentlich schwächer als proportional mit U verlaufender Anstieg der Minimalbrennweite*. Dieser Sachverhalt läßt sich übrigens auch in folgender Weise als allgemein gültig nachweisen.

Zunächst geht aus der Brennweitenformel von Busch [vgl. z. B. „D“, Gleichung (1)] hervor, daß für *schwache Linsen* $f \sim U$ ist, wenn das Feld *unverändert* gelassen wird. Bei *Erhöhung* von U kann man jedoch durch *Steigerung* der Durchflutung das Feld stets so verstärken, daß wieder dieselbe Brennweite wie vorher erreicht wird. Dabei spielt es wegen der Voraussetzung der schwachen Linse, d. h. weil die Brennweite stets groß gegenüber der Feldlänge bleibt, keine Rolle, wenn infolge von Sättigungserscheinungen im Eisenkreis der Linse die Feldform flacher wird. *Eine Minimalbrennweite gibt es also bei schwachen Linsen nicht.*

Bei *starken Linsen*, d. h. wenn die Brennpunkte schon innerhalb des Linsenfeldes liegen, steigt die Brennweite f bei *unverändertem Feld langsamer* als linear mit U an. Dies kann man an Hand der in „D“, Fig. 5 dargestellten Brennweitenkurven zeigen; als Beispiel ist in nachstehender Fig. 3 der typische Verlauf der Brennweite in Abhängigkeit von der Spannung U (bzw. von $1/k^2$) aufgezeichnet.

Hat man nun bei einer bestimmten Spannung U die *Minimalbrennweite* eingestellt und steigert die Spannung von U auf U_1 , so wächst die Brennweite bei *unverändertem Feld* nach dem oben Gesagten *schwächer* als linear mit U , etwa auf f_1 . Sollte f_1 die zu U_1 gehörige Minimalbrennweite sein, so ist die oben aufgestellte Behauptung schon bewiesen. Ist f_1 nicht die Minimalbrennweite, so kann man also durch Veränderung des Feldes, sei es eine

¹⁾ E. Ruska, ZS. f. Phys. 89, 90, 1934, insbes. S. 113, Fig. 9.

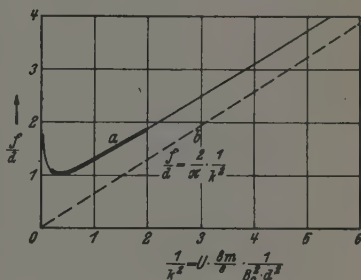
Erhöhung, sei es eine Erniedrigung der Durchflutung, eine noch kleinere Brennweite als f_1 erzielen und die aufgestellte Behauptung gilt erst recht.

Die Abhängigkeit $f_{\min} = F(U)$ wird im allgemeinen kompliziert und analytisch nur näherungsweise darstellbar sein, da sie von der Sättigungskurve des Eisens und der Verteilung der Eisenquerschnitte entscheidend beeinflusst wird. Da ferner der Übergang in die Sättigung überhaupt nur in einem engen Bereich der Durchflutungen erfolgt¹⁾, gelten derartige Näherungen ebenfalls nur für kleine Durchflutungsbereiche, unterhalb

Fig. 3.

Zur Abhängigkeit der Brennweite f einer Magnetlinse von der Beschleunigungsspannung U .

- a) Typischer Verlauf der (auf die Halbwertsbreite d der Feldkurve bezogenen) Brennweite in Abhängigkeit von $1/k^2 \sim U$; die Zahlenwerte gelten für das glockenförmige Magnetfeld (vgl. „D“, Fig. 5. Kurve 1). Stark ausgezogen ist der für das Übermikroskop in Frage kommende Bereich.
- b) Brennweite nach der Formel von Busch [vgl. „D“, Gl. (1)] für schwache Linsen.



und oberhalb deren die Minimalbrennweite entweder von der Durchflutung unabhängig wird, weil die Feldform sich nicht mehr ändert, oder aber bei genügender Steilheit der Feldkurve überhaupt nicht existiert (vgl. „D“, Fig. 5, Kurve 2).

Als einfache analytische Darstellung der Abhängigkeit $f_{\min} = F(U)$ eignen sich nach den früheren²⁾ und neueren unveröffentlichten Messungen von Ruska sowie nach der aus „D“, Fig. 8 zu entnehmenden Abhängigkeit $f_{\min} = F(U)$ am besten der Ansatz

$$f_{\min} = C_1 + C_2 U,$$

wobei C_1 durchaus erhebliche Werte von der Größenordnung 1 mm besitzt; unter Umständen (z. B. „D“, Fig. 8 und S. 746) eignet sich auch die Form

$$f_{\min} = C_3 \cdot \sqrt{U}.$$

Die Feststellung in „A 2“, S. 659, aus „A 2“, Gleichung (2) folge die aus den Linsenformeln bekannte Tatsache, daß die Brennweite eines Objektivs proportional mit U steige, ist daher unzutreffend und geht am Wesen der Minimalbrennweite vorbei. Aus der Bemerkung in „A 1“, S. 604/605,

¹⁾ Vgl. z. B. J. Dosse, ZS. f. Phys. 117, 437, 1941, insbes. Fig. 4. —

²⁾ E. Ruska, wie Fußnote 2, S. 376.

das Linsenfeld sei bei neueren Objektiven so konzentriert, daß bei der kleinsten, im Betriebe benutzten Brennweite das Objekt noch nicht merklich in das Linsenfeld hineingerückt und daher die Brennweiten mit dem Schattenbildverfahren *richtig* bestimmt würden, darf man schließen, daß bei diesen Objektiven nicht mit der Minimalbrennweite gearbeitet wird; denn das Auftreten der Minimalbrennweite ist ursächlich verknüpft mit einem merklichen Hereinrücken des Brennpunktes (Dingortes) in das Linsenfeld.

5. In „A 2“, S. 659 ff. wird eine Beziehung für die Abhängigkeit des Auflösungsvermögens δ_{\min} von der Beschleunigungsspannung U hergeleitet [„A 2“, S. 661, Gleichung (6)], wonach $\delta_{\min} \sim \sqrt[8]{U^3}$ sein soll. Der Rechnung liegen u. a. folgende Annahmen zugrunde:

- a) $f_{\min} \sim U$, nach „A 2“, Gleichung (2);
- b) Die Öffnungsfehlerkonstante C sei proportional f_{\min}^2 (nach v. Ardenne, Elektronen-Übermikroskopie, S. 45: $C = \frac{K}{2} k^2$; $k = f/D_p$; D_p = lichter Durchmesser der Polschuhe).

Wie schon unter Punkt 4 erläutert, sprechen Erfahrungen und Überlegungen gegen die Annahme a). Bezüglich der Voraussetzung b) ist folgendes zu sagen: Die Abhängigkeit der Öffnungsfehlerkonstanten (C bzw. $C_0 = 8 C \cdot f$) von der Brennweite f ist im allgemeinen verwickelt, wie z. B. die Berechnungen von Glaser¹⁾ zeigen. Während im Gebiet der schwachen Linse $C \sim f^2$ bzw. $C_0 \sim f^3$ tatsächlich zutrifft²⁾, kann bei starken Linsen für C_0 der Exponent von f wesentlich kleiner als 3 (bis etwa 2) werden. Dies gilt zunächst für den Zusammenhang zwischen C_0 bzw. C und der Brennweite f schlechthin bei unveränderlicher Feldform. Über den Zusammenhang zwischen C und der Minimalbrennweite f_{\min} werden in „A 1“ und „A 2“ keine Angaben gemacht; aus „D“, Fig. 6 und 8 kann man entnehmen, daß auch für die Minimalbrennweite etwa gilt $C_0 \sim f_{\min}^2 \dots^3$.

Führt man nun die gleiche Rechnung wie bei „A 2“, S. 659–661 mit der Annahme $f_{\min} \sim \sqrt{U}$ (vgl. Punkt 4) und $C_0 \sim f_{\min}^2$ durch, so erhält man an Stelle der Gleichung (6) „A 2“

$$\delta_{\min} \sim \sqrt[8]{\frac{1}{U}}.$$

also eine Verbesserung des Auflösungsvermögens mit wachsender Spannung, während sich mit $C_0 \sim f_{\min}^2$ δ_{\min} unabhängig von U ergäbe.

¹⁾ W. Glaser, ZS. f. Phys. 117, 285, 1941, insbes. Gleichungen (5), (26) und (82). — ²⁾ Vgl. z. B. W. Glaser, a. a. O., Gleichungen (41) und (84).

Zieht man weiter in Betracht, daß die in „A 2“, Gleichung (6) eingehenden Konstanten (K , const, D_p) in ihren Zahlenwerten mit der Änderung konstruktiver und stofflicher Daten der praktisch benutzten Linsen beträchtlich schwanken können — wie auch in „A 1“ und „A 2“ an verschiedenen Stellen zum Ausdruck gebracht wird —, so ist es wohl heute noch nicht möglich, eine zuverlässige Beziehung zwischen dem durch Öffnungsfehler und Beugung bedingten Auflösungsvermögen δ_{min} und der Strahlspannung U anzugeben. Die oben mitgeteilten Überlegungen berechtigen höchstens zu der Aussage, daß δ_{min} *praktisch unabhängig von U sein dürfte*. Untersuchungen bei höheren Strahlspannungen bis 220 kV¹⁾ stehen hiermit nicht im Widerspruch.

Die Auffassung, die in „A 2“, S. 661 auf Grund der Gleichung (6) ausgesprochen wird, daß sich das Auflösungsvermögen entgegen der allgemeinen bisherigen Auffassung mit steigender Spannung verschlechtere, erscheint daher nicht gesichert. In noch stärkerem Maße gilt dies für die anschließend getroffene Feststellung („A 2“, S. 661), daß gerade bei 200 kV noch keine kritische Minderung des Auflösungsvermögens erfolge; würde sich doch, selbst wenn man Gleichung (6), d. h. $\delta_{min} \sim \sqrt[8]{U^3}$, als zutreffend ansieht, beim Übergang von 200 zu 300 kV δ_{min} nur um 16% erhöhen, was nach den bisherigen Erfahrungen experimentell kaum bemerkbar sein könnte; außerdem hat man bei der höheren Strahlspannung auf alle Fälle den Vorteil der besseren Objektdurchstrahlung:

¹⁾ H. O. Müller u. E. Ruska, Kolloid-ZS. 95, 21, 1941.

Ergänzung zu den Arbeiten
„Zur Prüfung von kurzbrennweitigen
Elektronenlinsen“¹⁾
und
„Über ein 200 kV-Universal-Elektronenmikroskop
mit Objektabschattungsvorrichtung“²⁾.

Von **Manfred von Ardenne.**

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1941.)

Im Zusammenhang mit vorstehender Ergänzung (D. E.) von J. Dosse hat eine eingehende Diskussion stattgefunden, die es wünschenswert erscheinen läßt, die obigen Arbeiten des Verfassers in einigen Punkten klarzustellen und zu ergänzen.

In der ersten Mitteilung (A 1, S. 604) wurde vom Verfasser ausdrücklich festgestellt, daß die Schattenbildmethode mit feststehendem Netz nur im Falle sogenannter schwacher (kurzer) Elektronenlinsen richtige Werte für Brennweite und Öffnungsteilerkonstante liefert. Bei A 1 sind in den Zahlenangaben für starke Linsen (insbesondere Fig. 10) die Folgerungen hieraus noch nicht gezogen (s. weiter unten Fig. 3 dieser Mitteilung). Weiter wurde angedeutet, daß im Falle starker (langer) Linsen das Testnetz in die vorgesehene Objektebene verlegt werden muß. Die Lage der Objektebene und die zugeordnete Ampere-Windungszahl ist in diesem Falle durch die übliche Scharfstellungsmethode (vgl. D. E.) zu ermitteln. Befindet sich das Testnetz nicht in der Objektebene sondern weiter außerhalb des Feldes, so ist der nach der einfachen geometrischen Brennweitenermittlung $f = b/V$ berechnete Brennweitenwert mit einem Faktor zu multiplizieren. Der Wert dieses Faktors ist das Verhältnis in dem das Netz in der Objektebene durch das anklingende Linsenfeld verkleinert wird. Die rechnerische bzw. experimentelle Bestimmung dieses Faktors findet sich in der inzwischen erschienenen Arbeit von Dosse³⁾ (Größe σ). Die Richtung dieser Korrektur wurde in der ersten Arbeit (A 1, S. 604—608) irrtümlich unrichtig angegeben. In der zweiten Arbeit wird dagegen in Übereinstimmung mit Dosse die scheinbare Verlängerung der Objektbrennweite bei starken (langen) Linsen festgestellt.

¹⁾ ZS. f. Phys. 117, 602, 1941. — ²⁾ Ebenda S. 657. — ³⁾ Ebenda 117, 722, 1941.

Die Berechnung des Öffnungsfehlers wurde unter der vereinfachten Annahme, daß sich auch benachbarte Strahlen auf der Achse schneiden, (A 1 S. 604), durchgeführt. Die von Dosse durchgeführte genauere Rechnung zeigt, daß die wirklichen Werte um $\frac{1}{3}$ kleiner sind. Für starke Linsen ist nach Dosse der Korrekturfaktor σ mit zu berücksichtigen. Bei dem

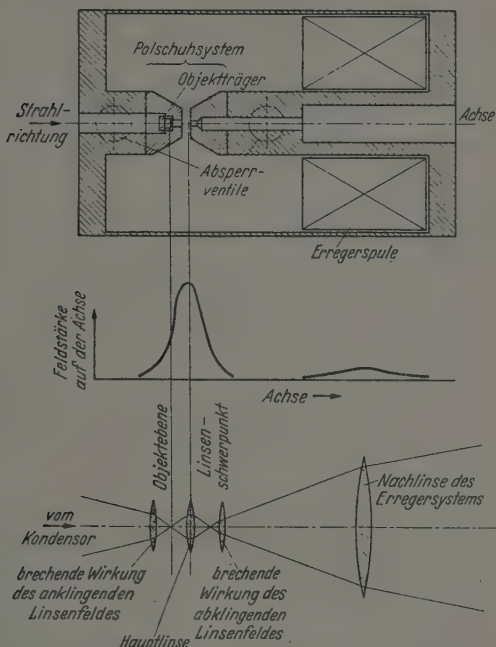


Fig. 1. Konstruktionsschema (A), Feldverlauf auf der Achse (B) und optischer Ersatzstrahlengang (C) einer magnetischen Polschuhobjektivlinse des Universal-Elektronenmikroskopes.

Beispiel A 1, S. 606, ist der Korrekturfaktor σ praktisch 1, da dort mit einer ausgesprochen schwachen Linse gearbeitet wird. Wegen des gegenläufigen Strahlenganges muß bei dem Schattenbildverfahren und unsymmetrischer Linsenbauart die Linse zur Untersuchung des Öffnungsfehlers umgekehrt eingesetzt werden.

Wie in der zweiten Mitteilung bereits angegeben wurde (A 2, S. 673), besteht bei der Bauweise der Universal-Elektronenmikroskope eine lang-

brennweite Nachlinse, die bei den Messungen A 1, Fig. 8 bis 11, mit in das untersuchte Linsensystem einbezogen wurde, da ihr Vorhandensein erst bei Abschluß der zweiten Arbeit bekannt wurde. Die Lage der Nachlinse gegenüber den verschiedenen Bauelementen veranschaulicht die Darstellung Fig. 1. Die Nachlinse wurde nach dem Schattenbildverfahren (A 1) gefunden und untersucht durch Kombination einer kreisförmigen Blende in der Objektebene mit einem auf der Achse verschiebbaren, feinmaschigen Netz. Hierdurch konnte der Querschnitt des Strahlenbündels hinter dem Objekt längs der Achse bei verschiedenen Ampere-Windungszahlen bestimmt werden. — Insbesondere sind die Ergebnisse

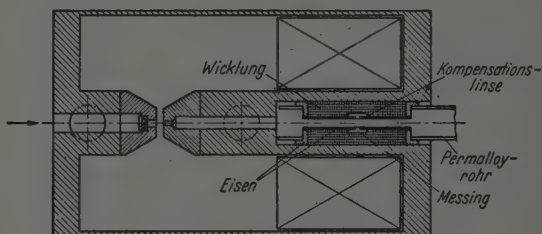


Fig. 2. Beseitigung der Nachlinse am Ort der Erregerspule durch eine eisengekapselte Kompensationslinse.

Fig. 10 und 11 in A 1 durch die entscheidende Mitwirkung der in das Linsensystem einbezogenen Nachlinse bedingt. Zweckmäßig trennt man die Nachlinse von dem Objektivsystem, um allgemeingültige Ergebnisse über das Objektivsystem zu finden. Diese Abtrennung ist besonders deswegen gerechtfertigt, nachdem es dem Verfasser auch praktisch gelungen ist, diese bei der gewählten Verteilung der Eisenquerschnitte etwa am Ort der Wicklung befindliche Linse auszuschalten. Die Beseitigung der Linse erfolgte durch Einbau einer kleinen eisengekapselten Spule gemäß Fig. 2, Feldrichtung und Feldverlauf dieser Hilfslinse sind so gewählt, daß eine möglichst vollständige Auskompensation der ursprünglichen Nachlinse stattfindet. Hierzu sind etwa 5 % der Ampere-Windungszahl des Objektivs notwendig.

Nach Ausschaltung der Nachlinse nimmt die Messung Fig. 10 in A 1 den in Fig. 3 dargestellten Charakter an. Weiterhin zeigt sich, daß die Lage des Brennweitenminimums mit steigender Spannung etwas in Richtung auf höhere Ampere-Windungszahlen rückt. Allerdings nicht so

stark, wie dies im Bereich von Spannungen unter 75 kV bei Ruska¹⁾ und auch bei den Messungen von Dosse²⁾ zum Ausdruck kommt. Der Verfasser ist nach wie vor der Auffassung, daß für den Spannungsbereich über 60 kV die von ihm gewählte Näherung f_{\min} proportional U

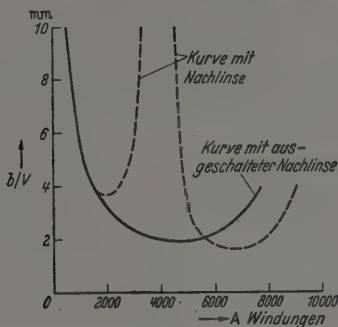


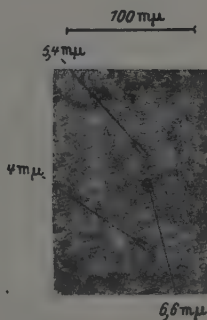
Fig. 3. Kehrwertkurve der Schattenbildvergrößerung einer magnetischen Polschuhlinse mit ausgeschalteter Nachlinse.

Polschuhlinse:

Modell C. $D_p = 0,8$ mm. $A_p = 0,7$ mm. Weiches Eisen. Strahlspannung 150 kV.

der Praxis besser Rechnung trägt als die Annahme f_{\min} , z. B. proportional \sqrt{U} . So hat die kleinste bei 65 kV mit einem magnetischen Objektiv

Fig. 4. Bei 180 kV aufgenommenes Elektronenbild von im Vakuum aufgedampften Eisenteilchen zur Bestimmung des Auflösungsvermögens. Auflösungsvermögen $4 \mu\text{m}$.



(vom Verfasser) erzielte Brennweite den Wert 0,9 mm, während bei der dreifachen Spannung bei dem Mikroskop des Verfassers die Objektivbrennweiten bisher kaum unter 3 mm gedrückt werden konnten und auch

¹⁾ E. Ruska, ZS. f. Phys. 89, 90, Fig. 9, 1934. — ²⁾ J. Dosse, l. c., Fig. 8.

im Siemens-Übermikroskop¹⁾ bei 220 kV mit etwa 3,2 mm Objektivbrennweite gearbeitet wurde. Wegen des vorkommenden Wurzelaustritts in bezug auf die Beschleunigungsspannung U sind jedoch alle hier diskutierten Abhängigkeiten des Auflösungsvermögens von U nur sehr gering. — Experimentell konnte bisher bei 180 kV nur das durch Fig. 4 gekennzeichnete Auflösungsvermögen von 4 m μ (gegenüber 2,2 m μ bei 60 kV) erzielt werden. Zum Teil mag dies darauf zurückzuführen sein, daß bei höherer Spannung die aufgedampften feinsten Metallteilchen des Testpräparates einen geringeren Kontrast ergeben als die gleichen Teilchen bei kleinerer Beschleunigungsspannung und daher schon sich der Beobachtung entziehen.

¹⁾ H. O. Müller u. E. Ruska, Kolloid-ZS. 95, 24, 1941.

Über Aktivitätswellen auf passiven Eisendrahten.

Von K. F. Bonhoeffer und W. Renneberg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1941.)

Es wird das Verhalten eines passiven Eisendrahtes (Klaviersaitendraht) in Salpetersäure (Dichte 1,315 bis 1,375) bei einer Aktivierung untersucht. Dabei wird an dem gleichen Drahtmaterial: 1. die Elektrizitätsmenge bestimmt, die einem kurzen Draht homogen pro cm^2 in kurzem Stromstoß zugeführt werden muß, damit Aktivierung eintritt (Schwellenbestimmung); 2. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Aktivierung längs des Drahtes in Glasrohren verschiedener Weite und bei verschiedener Säurekonzentration gemessen; 3. der Potentialverlauf oszillographisch registriert. — Es wird gezeigt: 1. daß sich bei Kenntnis der Potentialverteilung und der Schwelle die Fortpflanzungsgeschwindigkeit richtig abschätzen läßt; 2. daß für das Zustandekommen der Fortpflanzung spontane Potentialänderungen der Oberfläche entscheidend sind, die durch Ströme ausgelöst werden; 3. daß sich aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit dieser Spontanprozesse in befriedigender Übereinstimmung mit der direkten Bestimmung ermitteln läßt; 4. daß sich aus dieser Vorstellung die richtige Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit nicht nur von der Weite des Glasrohres ergibt, in welchem sich der Draht befindet, sondern auch von der angewandten Säurekonzentration. — Auf die vermutlichen Analogien zur Nervenleitung wird hingewiesen.

Seit den ersten Messungen der Geschwindigkeit der Nervenleitung durch Helmholtz hat es an Theorien über ihr Zustandekommen nicht gefehlt. Von Hermann¹⁾ wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Erregung an der primär gereizten Stelle eine Änderung des elektrischen Potentials gegenüber der Umgebung hervorriefe, und daß deshalb nach dieser Umgebung elektrische Ströme flössen, die ihrerseits die Fähigkeit hätten, die Nachbarstellen zu erregen und somit die gleiche Potentialänderung hervorzurufen. Diese Vorstellung, nach welcher die Aktionsströme des Nerven nicht Begleiter, sondern Urheber der Erregungsfortpflanzung sind, ist heute unter dem Namen „Strömchentheorie“ der Erregungsleitung weithin angenommen worden. Nichtsdestoweniger hatte aber schon Hermann selbst auf eine wesentliche Unvollkommenheit dieser Vorstellung aufmerksam gemacht. Man kann nämlich die auftretenden Potentialänderungen nicht vollständig auf Polarisationserscheinungen zurückführen, die sich unter dem Einfluß der Aktionsströme ausbilden. Solche

¹⁾ L. Hermann, Handb. d. Physiol. II, 1. Teil, S. 194, 1879.

Polarisationen würden zu einem allmählichen Ausgleich aller Potentialdifferenzen beim Ausbreiten der Erscheinung führen, aber nicht das konstante, praktisch dekrementlose Wandern eines elektrischen „Aktionspotentials“ erklären. Ihre rechnerische Erfassung würde, wie es Hermann ausdrückt, bestenfalls zu einer der Wärmeleitungsgleichung analogen Differentialgleichung führen, wie sie für viele solche Ausgleichsvorgänge gilt. Man kann die Nervenleitung theoretisch behandeln, wenn man es als empirisch gegebene Tatsache hinnimmt, daß unter dem Einfluß eines geeigneten Stromstoßes der unerregte Zustand in den erregten übergeht, welcher sich von jenem durch eine charakteristische Potentialdifferenz unterscheidet. Dies ist von N. Rashevsky^{1) 2)} gezeigt worden, der auf dieser Grundlage unter vereinfachenden Annahmen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit berechnen konnte, wobei sich ergab, daß es von der Wahl des speziellen Erregungsgesetzes abhängt, ob man ein zeitlich konstantes Wandern des „Aktionspotentials“ erhält. Leider verfügt man nicht über eine genügende Kenntnis der einzelnen Bestimmungstücke des Nerven, um eine Prüfung der Formeln vorzunehmen²⁾. Jedenfalls bleibt aber auch dann offen, wie es überhaupt zu der Ausbildung eines festen Potentials für den erregten Zustand kommt und weshalb die Aktionsströme zwischen erregtem und unerregtem Gebiet nur eine Potentialänderung beim unerregten hervorrufen.

Es gibt nun ein physikalisch-chemisches Modell, auf welches vor 40 Jahren Wilhelm Ostwald zum ersten Male aufmerksam gemacht hat, das offenbare Ähnlichkeiten mit dem leitenden Nerven besitzt. Es ist dies ein passiver Eisendraht, der sich in Salpetersäure von geeigneter Konzentration befindet. Auf Anregung von Ostwald wurde damals von Heathcote³⁾ eine Arbeit im Leipziger Physikalisch-Chemischen Institut ausgeführt, in welcher die Ausbreitung der Aktivierung längs eines solchen Drahtes studiert und in Parallele zur Erregungsleitung des Nerven gesetzt wurde. In wie ungeahnter Weise aber die beiden Vorgänge sich ähnelten, wurde erst später durch die Arbeiten des Physiologen Lillie⁴⁾ klar, der in vieljährigen Untersuchungen an dem passiven Eisendraht immer neue Analogien finden konnte. Man stellt sich dazu folgendes vor. Wird auf dem passiven Eisendraht eine Stelle aktiviert (durch Kratzen, Berühren mit

¹⁾ N. Rashevsky, *Physics* 4, 341, 1933; 6, 308, 1935. — ²⁾ N. Rashevsky, *Math. Biophysics* Chicago (1938). — ³⁾ H. L. Heathcote, *ZS. f. phys. Chem.* 37, 373, 1901; *Journ. Soc. Chem. Industry* 26, 899, 1907. — ⁴⁾ R. S. Lillie, *Physiol. Rev.* 2, 1, 1922; *Journ. Gen. Physiol.* 3, 107, 129, 1920; 7, 473, 1925; 13, 1, 1929; 14, 349, 1930/31.

unedlen Metallen, wie Zn, aktivem Eisen usw., oder durch kathodische Behandlung), so nimmt diese ein unedles (negatives) Potential an, wird zur Anode gegenüber der Umgebung und bewirkt durch Stromfluß deren kathodische Reduktion. Hierdurch wird die Umgebung ebenfalls aktiv (negativ) und das Spiel setzt sich auf diese Weise fort, wodurch allmählich der ganze Draht aktiviert wird. Bei geeigneter Salpetersäurekonzentration tritt durch die Salpetersäure allmählich wieder Repassivierung ein¹⁾, so daß der „Aktivitätswelle“ dann eine „Passivitätswelle“ folgt. Dadurch erst wird die Analogie zum Nerv vollständig, da es auf diese Weise zum Wandern einer aktiven Zone kommt. Daß es sich dabei um ein stationäres Wandern handelt, geht am unmittelbarsten aus Versuchen von Lillie²⁾ hervor, nach welchen es erreicht werden kann, daß die aktive Zone längs eines geschlossenen Drahttringes praktisch beliebig oft im Kreise herumläuft. Die Möglichkeit eines solchen stationären Wanderns ergibt sich auch hier nicht aus einem einfachen Polarisationschema, bei welchem unter der Wirkung des Stromes sowohl anodisch als kathodisch Potentialänderungen vor sich gehen. Im folgenden soll die Frage nach der Ausbreitung der Aktivität längs eines Drahtes erneut behandelt werden, wobei gezeigt werden soll, wie die stationäre Wanderungsgeschwindigkeit der aktiven Zone in Wirklichkeit zustande kommt. Ist irgendein richtiger Kern an der „Strömchentheorie“, so sollte die Geschwindigkeit des Wanderns einerseits von der Aktivierbarkeit, andererseits von der Stärke der fließenden Ströme abhängen, die wir in Analogie zum Nerv als Aktionsströme bezeichnen wollen.

1. Aktivierbarkeit. Als größes Maß für die Aktivierbarkeit des Drahtes können wir diejenige Elektrizitätsmenge ϵ angeben, die einem Quadrat-zentimeter Oberfläche des Drahtes homogen zugeführt werden muß, damit diese in den aktiven Zustand übergeht³⁾. Wir wollen die Größe auch als „Schwelle“ bezeichnen. (Wie an verschiedenem Drahtmaterial gezeigt wurde, ist diese Elektrizitätsmenge allerdings nur dann eindeutig festgelegt, wenn sie genügend schnell zugeführt wird. Andernfalls wächst sie an, ohne jedoch — bei Stößen konstanter Ströme — ihre Größenordnung zu ändern. Zur vollständigeren Charakterisierung der Aktivierbarkeit wäre noch die

¹⁾ Dieser Repassivierungsvorgang, der trotz der Nachbarschaft der aktiven Zone abläuft, bietet an sich mancherlei Interessantes, auf das aber hier nicht eingegangen werden soll, da sein Einfluß auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der aktiven Front im allgemeinen als unerheblich angesehen werden kann. — ²⁾ R. S. Lillie, Science **69**, 305, 1929. — ³⁾ K. F. Bonhoeffer, ZS. f. Elektrochem. **47**, 147, 1941; H. Beinert u. K. F. Bonhoeffer, ebenda, S. 441.

Angabe der Mindeststromstärke notwendig, die bei langsamer Elektrizitätszufuhr gerade noch aktivierend wirkt, beim Nerv der „Rheobase“, oder — was bei Kenntnis von ε praktisch auf dasselbe hinauskommt — durch Angabe einer charakteristischen Zeit, beim Nerv der „Chronaxie“.) Wir haben nun neuerdings die Schwelle für kurze konstante Stromstöße bei einer Drahtsorte bestimmt, die sich auch zur Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Aktivität eignet. Das sind nach unseren Erfahrungen Drähte, die nach Aktivierung und Repassivierung verhältnismäßig lang (> 1 Minute)

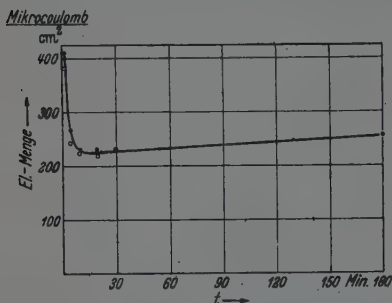


Fig. 1. Schwellenwert ε der Elektrizitätsmenge, die dem Draht bei kurzen kathodischen Stromstößen in räumlich homogener Stromdichte zugeführt werden muß, damit Aktivierung eintritt. Abszisse: die Zeit, welche seit der vorhergegangenen Aktivierung verstrichen ist.

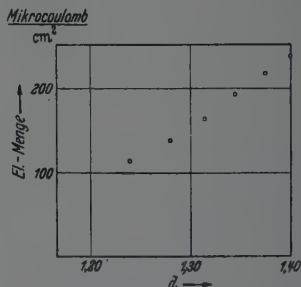


Fig. 2. Der gleiche Schwellenwert ε wie in Fig. 1 in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (Säuredichte).

refraktär sind. Wir erhielten an einer solchen Drahtsorte (Klaviersaitendraht 0,9 % C) Schwellenwerte, die in Fig. 1 in Abhängigkeit von der Wartezeit nach einem erfolgreichen „Reiz“ eingetragen sind.

Nach etwa 15 Minuten ist „Erholung“ eingetreten. Für sehr lange Wartezeiten steigt die Schwelle wieder an. Es ergab sich nach 19 Stunden für den hier untersuchten Draht eine Schwelle von 305 Mikroculomb/cm². Diese Zahlen gelten für Drähte, die durch Schmirgeln und Abätzen von ihrer normalen oxydischen Deckschicht befreit sind. Drähte, die längere Zeit an der Luft gelegen haben, geben höhere Werte.

Wie bei den früher untersuchten Drähten nimmt die Schwelle bei Versuchen in höher konzentrierter Salpetersäure ebenfalls größere Werte an (siehe Fig. 2). ε entspricht größenordnungsmäßig der Elektrizitätsmenge, die nötig ist, um eine monomolekulare Oxydschicht zu reduzieren.

2. Aktionsstrom. Die Stärke J des Aktionsstromes ist durch die Potentialdifferenz V zwischen dem passiven [E_h in Säure ($d = 1,375$)

$= + 0,89 \text{ V}]$ und dem aktiven ($E_h = + 0,28 \text{ V}$) Eisen und dem Leitwert der Salpetersäurehülle gegeben, die den Draht umgibt. Ist der Drahtradius r_1 , der innere Radius des Glasrohrs, in welchem sich die Salpetersäure mit dem Draht befindet, r_2 , und ist die Länge, über die sich der Potentialabfall vom passiven zum aktiven Teil erstreckt, gleich l , so ist, wenn r_1 und r_2 klein gegenüber l sind, J ungefähr gleich

$$\frac{V \kappa \pi (r_2^2 - r_1^2)}{l}.$$

Dabei ist κ die spezifische Leitfähigkeit der Salpetersäure. Da merkliche Ströme nur in dem Gebiet in den Draht ein und aus dem Draht austreten, in welchem sich an der Oberfläche das Potential ändert, so ist die Stromdichte j senkrecht zur Oberfläche von der Größenordnung

$$j \sim \frac{J}{2 \pi r_1 l} \sim \frac{V \kappa}{l^2} \cdot \frac{r_2^2 - r_1^2}{2 r_1}.$$

Die Elektrizitätsmenge, die pro cm^2 durch die Oberfläche befördert wird, wenn die Aktivitätszone mit der Geschwindigkeit v über sie hinstreicht, berechnet sich daraus zu

$$\sim j \frac{l}{v} \sim \frac{V \kappa}{v l} \cdot \frac{r_2^2 - r_1^2}{2 r_1}.$$

3. *Geschwindigkeitsmessungen.* Zur Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit eignen sich nicht Eisendrähte aus beliebigem Material. Das Hantieren mit langen Drähten in Salpetersäure, die gerade nur eben hinreichend konzentriert ist, um passivierend zu wirken, ist nicht einfach. Je länger der Draht ist, um so häufiger tritt einmal zufällig Spontanaktivierung auf, und wenn es dabei zu einer merklichen Erwärmung oder Verdünnung der umgebenden Salpetersäure kommt, wie es häufig der Fall ist, wenn sich der Draht in einem engeren Glasrohr befindet, so erfolgt keine Repassivierung und der Draht wird zerstört. Es eignen sich aus diesen Gründen nach unseren Erfahrungen die reinen, kohlenstoffarmen Drähte (Carbonyl-Eisendraht, vakuumgeschmolzenes Reineisen, Armco-Eisen, Blumendraht) für quantitative Messungen unter verschiedenen Bedingungen wenig. Dagegen waren viele kohlenstoffhaltige Drähte brauchbar. Diese zeichnen sich aber, worauf auch schon Lillie aufmerksam wurde, durch verhältnismäßig lange Refraktärzeit nach einer Aktivierung aus. Die Dauer der Refraktärzeit ist aber in hohem Maße von äußeren Bedingungen, insbesondere Säurekonzentration und Temperatur abhängig, und es besteht

nun die Aufgabe, trotz der verschiedenen Arbeitsweise bei Schwellenbestimmungen und Geschwindigkeitsbestimmungen, den gleichen Zustand der Drahtoberfläche in beiden Fällen zu erzielen. Es ist hier nicht der Raum, darauf einzugehen, wie dies erreicht wurde¹⁾. Für die orientierenden Messungen haben wir wie Lillie mit der Stoppuhr die Geschwindigkeit der Welle ermittelt. Die späteren genaueren Messungen wurden oszillographisch durchgeführt, indem in Oszillogrammen wie Fig. 3 und 4 in Richtung der Zeitachse der Abstand der beiden Extremwerte gemessen wurde. Bei unmittelbar aufeinanderfolgenden Messungen am gleichen Draht war der maximale Fehler 2%, bei Messungen an verschiedenen Drahtstücken und verschiedenen Tagen 5%. Die Stoppuhrmessungen gaben innerhalb 10% die gleichen Werte. Die Verwendung längerer Drähte (bis zu 6 m) im Verein mit der oszillographischen Methode gestattete uns, die Weite des Glasrohres, in welchem sich der Draht befand, in größerem Ausmaß als Lillie zu variieren [anstatt 2,4 bis 3,9 mm variierten wir von 1,95 bis 44 mm*)]. Außerdem variierten wir die Säurekonzentration von $d = 1,375$ bis $d = 1,315$. Derselbe Gang, der sich bei der Schwellenbestimmung in Abhängigkeit von der Wartezeit zeigte (Fig. 1), ergab sich auch bei den Geschwindigkeitsmessungen. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für die Geschwindigkeiten im „erhaltenen“ Zustand in Abhängigkeit von dem inneren Glasrohrradius r_2 und der Salpetersäurekonzentration dargestellt.

Die Abhängigkeit vom Rohrradius stimmt mit der von Lillie in kleinerem Intervall gefundenen überein.

Man kann nun versuchen, die Leitungsgeschwindigkeit aus den in Abschnitt 1 und 2 gemachten Angaben über Aktivierbarkeit (Schwelle) und Aktionsstrom zu berechnen. Hierzu braucht man nur die am Schlusse von Abschnitt 2 berechnete Elektrizitätsmenge, die von einer Aktivitätswelle pro cm^2 durch die Drahtoberfläche geschickt wird, ungefähr gleich dem Schwellenwert ε zu setzen. Man erhält dann

$$v = \frac{V_{\infty}}{l \varepsilon} \cdot \frac{r_2^2 - r_1^2}{2 r_1}.$$

Eine ähnliche Überlegung ist bereits früher schon einmal von Cremer²⁾ für den Nerv gemacht worden, doch besteht dort die Schwierigkeit, daß ε

¹⁾ Siehe hierzu, wie zu anderen technischen Einzelheiten, Renneberg, Dissertation, Leipzig 1941. — *) Die Messung mit der Rohrweite 44 mm wurde allerdings nach einer besonderen Methode durchgeführt; der Fehler beträgt hier maximal 15%. — ²⁾ M. Cremer, Handb. d. norm. u. pathol. Physiol. Bd. 9, S. 281, 1929.

Tabelle 1. Oszillographisch gemessene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Aktivitätswelle auf einem Draht von 1,24 mm Durchmesser in einem Glasrohr der lichten Weite $2r_2$, das mit Salpetersäure von der spez. Leitfähigkeit κ gefüllt ist.

V Potentialdifferenz zwischen aktivem und passivem Gebiet. ε Schwelle. τ berechnet nach Abschnitt 3 und 4, gedeutet als ungefähre Dauer des Spontanprozesses.

	$r_2 = 0,98$ mm		$r_1 = 1,55$ mm		$r_2 = 2,30$ mm		$r_2 = 3,25$ mm		$r_2 = 4,8$ mm		$r_2 = 22$ mm	
	v in cm/sec	τ in millisee	v in cm/sec	τ in millisee	v in cm/sec	τ in millisee	v in cm/sec	τ in millisee	v in cm/sec	τ in millisee	v in cm/sec	τ in millisee
Säuredichte 1,375 $V = 0,61$ Volt; $\kappa = 0,52 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ $\varepsilon = 217 \cdot 10^{-6}$ Coulomb/cm ²	42,4	37,6	78,9	38,1	126	36,6	182	36,7	275	35,4	1350	31,3
Säuredichte 1,345 $V = 0,63$ Volt; $\kappa = 0,58 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ $\varepsilon = 191 \cdot 10^{-6}$ Coulomb/cm ²	52,4	33,4	90,4	38,0	146	35,7	205	37,2				
Säuredichte 1,315 $V = 0,66$ Volt; $\kappa = 0,63 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ $\varepsilon = 162 \cdot 10^{-6}$ Coulomb/cm ²			106,3	36,8	164,6	37,6						

nicht direkt ermittelt werden kann. Da aber l auf diese Weise wegen seiner mangelhaften Definition nicht ohne Willkür festgestellt werden kann, wollen wir umgekehrt aus den gemessenen Geschwindigkeitswerten l zu bestimmen versuchen. Es ergibt sich dabei, daß l von der Größenordnung einiger cm ist und mit wachsendem r_2 (wachsender Geschwindigkeit) wächst. Um dies Ergebnis mit der Wirklichkeit vergleichen zu können, müssen wir die Oszillogramme diskutieren.

4. *Oszillogramme*¹⁾. Fig. 3 und 4 geben als Beispiele zwei Oszillogramme, die mit Hilfe eines einstufigen Verstärkers und eines Schleifenzosillographen



Fig. 3. Zeitlicher Verlauf der Potentialdifferenz zwischen zwei Stellen des Drahtes (Durchmesser 1,22 mm), die 160 cm voneinander entfernt liegen. Der Draht befindet sich in einem Glasrohr (Innendurchmesser = 4,6 mm), das mit Salpetersäure ($d = 1,375$) gefüllt ist. Das Oszillogramm ist von links nach rechts zu lesen, die Länge entspricht 3,2 sec. Es beginnt links bei 0 mit einer horizontalen Geraden, welche der Potentialdifferenz Null entspricht. Dann erfolgt beim Vorbeistreichen der Aktivitätszone an der ersten Kapillare der Ausschlag nach unten. (Abfall setzt plötzlich und nicht allmählich ein, weil die Aktivierung in der Nähe der ersten Kapillare stattfand.) Die Rückkehr erfolgt nicht zum Nullniveau, sondern zu einem um etwa 0,1 Volt positiveren Potential, da bei diesem Draht der frisch repassivierte Zustand gegenüber dem alt-passiven etwas positiv ist. Das Oszillogramm setzt sich auf der linken Seite fort, der Ausschlag links entspricht dem Vorbeistreichen an der zweiten Kapillare. Die vier kleinen horizontalen Pfeile geben die ungefähre Lage des „Zwischenpotentials“²⁾ an. Es ist in dem vorliegenden Oszillogramm nur undeutlich dadurch gekennzeichnet, daß von hier ab der Aktivierungsprozeß sehr rasch geht, während bei dem Repassivierungsvorgang eine kleine Verzögerung auftritt. Die Strecken $|-|-|$ entsprechen der Zeit $\tau = 36$ millisee.

erhalten wurden, dessen Meßschleife uns freundlicherweise von Herrn Gildemeister zur Verfügung gestellt worden war. Die Oszillogramme registrieren die Potentialänderungen, die zwischen zwei genügend voneinander entfernten Punkten des Drahtes auftreten, wenn eine Aktivitätswelle über sie hinstreicht. Die Spannung wurde an diesen Punkten mit Luggin-Kapillaren abgenommen, die zu zwei Kalomelelektroden führten. Die beiden Oszillogramme sind in verschiedenem Zeitmaßstab hergestellt. Der wesentliche Unterschied besteht in den verschiedenen Konzentrationen der angewandten Salpetersäure. Auf ihre Deutung im einzelnen kann hier nicht eingegangen werden. Bemerkenswert ist, daß der Aktivierungsvorgang in

¹⁾ Siehe auch R. Dériaud u. A. M. Monnier, Ann. Physiol. 1, 162, 1925; G. H. Bishop, Journ. General Physiol. 11, 159, 1927. — ²⁾ Vgl. H. Beinert u. K. F. Bonhoeffer, ZS. f. Elektrochem. 47, 536, 1941.

seinem letzten Stück sehr rasch erfolgt; in der verdünnteren Säure kann man erkennen, daß es sich anscheinend um einen besonderen Prozeß handelt.

In diese Oszillogramme sind nun die Strecken (—) eingetragen, die sich aus den nach Abschnitt 3 berechneten l -Werten ergeben. Sie entsprechen bestimmten Zeiten $\tau = l/v$, über die hin die Potentialänderung im wesentlichen erfolgen soll. Man sieht, daß die Strecken wohl einigermaßen von der geforderten Größenordnung sind. Immerhin erscheinen sie merklich kleiner und eher dem eigentlich steilen Abfall zugeordnet. Auffallend ist, daß für die verschiedensten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten

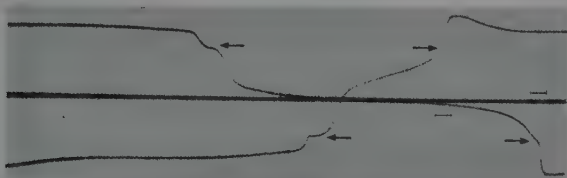


Fig. 4. Zeitlicher Verlauf der Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten des Drahtes (Durchmesser 1,2 mm), die 80 cm voneinander entfernt liegen. Der Draht befindet sich in einem Glasrohr (Innendurchmesser = 3,1 mm), das mit Salpetersäure ($d = 1,345$) gefüllt ist. Von links nach rechts zu lesen. Die Länge entspricht 1,15 sec. Beginn irgendwo auf der mittleren Horizontalen (Nullniveau). Abfall rechts unten, während die Stelle an der ersten Kapillare aktiv wird. Längere Dauer der Aktivität (Oszillogramm setzt sich links fort), keine ausgeprägte Spitze als Minimum des Potentials, wie in Fig. 3. Während die Stelle an der ersten Kapillare wieder passiv wird, beginnt bereits die Aktivierung an der zweiten. Daher kein horizontales Zwischenstück, sondern nach Durchgang durch das Nullniveau sofortiger Anstieg zu dem zweiten Ausschlag, der über das rechte Ende hinaus andauert und sich am linken Ende fortsetzt, bis zur Repassivierung der zweiten Stelle in der Mitte des Bildes. Sehr viel deutlicher als in Fig. 3 zeigt sich hier, daß der Aktivierungsprozeß in der Gegend des „Zwischenpotentials“¹⁾ plötzlich sehr schnell verläuft und daß in derselben Gegend bei dem Repassivierungsvorgang eine plötzliche Unterbrechung eintritt. Die Strecke [—] entspricht der Zeit $\tau = 36$ millisecc. Der Draht ist noch nicht voll „erholt“.

der Wert von τ praktisch konstant herauskommt, wie aus der Tabelle zu entnehmen ist. Dies legt die Vermutung nahe, daß diese Zeit τ eine besondere physikalische Bedeutung hat, wobei natürlich der genaue Wert keine Rolle spielt.

Ein Verständnis hierfür liefern Oszillogramme, die den Potentialverlauf an einer Stelle der Oberfläche eines kurzen Drahtes wiedergeben, wenn diese mit einem sehr kurzen, gerade zur Aktivierung hinreichenden kathodischen Stromstoß aktiviert wird. Solche Oszillogramme sind bereits früher an anderen Drähten aufgenommen worden¹⁾. Fig. 5 zeigt nach einer Aufnahme von Herrn Langhammer ein Oszillogramm an dem hier untersuchten Draht. Man erkennt, daß nach dem Stromstoß — der nach unten gerichteten

¹⁾ Vgl. H. Beinert u. K. F. Bonhoeffer, ZS. f. Elektrochem. **47**, 536, 1941.

Spitze ungefähr in der Mitte des Bildes — das Potential zwar zunächst etwas steigt, dann aber von selbst ziemlich steil fällt, d. h. daß sich das Potential nach Aussetzen des Stromes von selbst in der Richtung weiter ändert, in der es sich unter Wirkung des Stromes verschob. Die Dauer dieses spontanen Potentialabfalles beträgt etwa 0,012 sec. Man kann schließen, daß in Fig. 3 und 4 bei den fortschreitenden Wellen die steilen Potentialänderungen

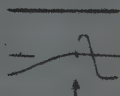


Fig. 5. Kathodenstrahloszillogramm des Potentialverlaufs an einem 35 mm langen, 1,1 mm dicken Eisendraht, der durch einen kurzen (3,0 millisee) etwas überschwelligen (90 mA) kathodischen Stromstoß in Salpetersäure ($d = 1,375$) aktiviert wird. Das Oszillogramm ist von links nach rechts zu lesen, seine Länge entspricht 100 millisee. Es beginnt mit einem mehrfachen Durchlaufen der oberen Horizontalen, die dem passiven Zustand entspricht. Dann setzt bei dem Pfeil (A) der Stromstoß ein, dessen Dauer wegen seiner Kürze hier nicht bezeichnet wird. Daran schließt sich Anstieg und starker Abfall des Potentials, womit die Aktivierung eingetreten ist. Nach Umbiegen in etwa horizontale Richtung durchläuft der Kathodenstrahl das Bild ein zweites Mal zunächst langsam ansteigend von links nach rechts, wobei sich das stationäre Potential des aktiven Zustandes einstellt. Schließlich ist vor Abbruch der Aufnahme links noch der Ansatz zum dritten Durchlauf zu sehen.

während der Aktivierung gleichfalls im wesentlichen spontan vor sich gehen und nicht erst durch das gleichzeitige Fließen der Aktionsströme bewirkt werden.

5. *Schlußbemerkungen.* Der Nachweis, daß an der Oberfläche selbsttätige Potentialänderungen vor sich gehen, die der potentialausgleichenden Tendenz der Lokalströme entgegenwirken können, beseitigt die anfangs erwähnten Unvollkommenheiten der „Strömchentheorie“. Während sich im allgemeinen bei der Ausbreitung die Potentialdifferenzen verflachen müßten, treibt das Potentialgefälle an den Stellen, wo solche spontane Prozesse ablaufen, die Ausbreitung dauernd vorwärts. Gibt es einen Grenzflächenvorgang, der unter Änderung des Potentials von einem gewissen Zustand ab selbsttätig verlaufen kann, und kann man mit Hilfe eines Stromes die Grenzfläche überhaupt in diesen Zustand bringen, so wird sich dieser Grenzflächenvorgang, wenn er an einer Stelle der Oberfläche ausgelöst ist, im allgemeinen über die ganze Grenzfläche hin ausbreiten, und diese Ausbreitung wird längs eines Drahtes mit konstanter Geschwindigkeit und stationärer Front geschehen können, wie es bei dem passiven Draht und beim Nerv vorkommt¹⁾.

¹⁾ Die Ausbreitung braucht nicht vollständig zu sein, und ihre Geschwindigkeit ist keineswegs immer konstant; bei „relativ refraktären“ Drähten kann die Welle stecken bleiben.

Herr Heisenberg, mit dem der eine von uns mehrfach das Vergnügen hatte, über diesen Sachverhalt diskutieren zu können, war so freundlich, uns eine Rechnung zur Verfügung zu stellen, die dieses Modell der Leitung behandelt. Diese Rechnung enthält also die Annahme eines spontan innerhalb der Zeit τ unter Potentialänderung ablaufenden Prozesses. Von den verschiedenen von ihm behandelten Fällen kommt unserem Draht folgender am nächsten. Es wird angenommen, daß eine bestimmte Elektrizitätsmenge ε fließen muß, damit dieser Prozeß spontan einsetzt. Der Potentialverlauf längs des Drahtes soll aus zwei Gebieten bestehen, dem einen (aktiven), in dem das Potential konstant gleich V ist, und dem zweiten, welches das Übergangsgebiet des passiven in den aktiven Zustand einschließlich des Gebietes des passiven Zustandes enthält. In diesem ändert

sich das Potential φ nach $\varphi = e^{-\frac{x}{v\tau}}$, wobei x der Abstand von dem Ende des aktiven Gebietes ist und v die stationäre Geschwindigkeit der Ausbreitung bedeutet, so daß in großer Entfernung vom aktiven Gebiet das Potential des passiven Zustandes gleich Null wird. Es wird nach Fourier aus diesem Potentialverlauf mit Hilfe der Laplaceschen Gleichung die Stromdichteverteilung bestimmt und daraus unter Benutzung des Wertes von ε die absolute Geschwindigkeit v berechnet. Die Rechnung ergibt für den Grenzfall r_1 und $r_2 \ll l$

$$v = \sqrt{\frac{\kappa V}{\varepsilon \tau \cdot e} \frac{r_2^2 - r_1^2}{2r_1}}.$$

Die Formel unterscheidet sich von der in Abschnitt 3 angegebenen Überschlagsformel, abgesehen von dem Faktor $e = 2,718$, dadurch, daß das dort auftretende geschwindigkeitsabhängige l mit Hilfe der Beziehung $l = v\tau$ eliminiert ist. Da das Experiment zeigt, daß τ nicht von der Geschwindigkeit abhängt, soweit diese durch Rohrweite oder Salpetersäurekonzentration bedingt wird, so folgt daraus, daß die Formel die Abhängigkeit von Rohrweite und Konzentration explizit richtig wiedergibt. Aus der Deutung der Zeit τ als Dauer des Spontanprozesses ergibt sich die Rohrweitenunabhängigkeit von τ von selbst. Der Befund, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei bestimmtem Drahtdurchmesser proportional der Wurzel des leitenden Flüssigkeitsquerschnitts ist, folgt also zwangsläufig aus dieser Vorstellung. Nicht notwendig ist die Unabhängigkeit der Zeit τ von der Säurekonzentration. Sie bedeutet, daß die größere Leitungsgeschwindigkeit in verdünnten Säuren ausschließlich auf die drei im selben Sinne wirkenden Faktoren der leichteren Aktivierbarkeit, besseren Leitfähigkeit und der größeren Potentialdifferenz zwischen aktivem und passivem Zustand zurückzuführen ist, nicht

aber auf eine an sich durchaus denkbare verschiedene Geschwindigkeit des Spontanvorgangs. Die dabei genannten wirksamen Faktoren sind in der Reihenfolge ihrer Wichtigkeit angeführt.

Der in der Tabelle angegebene Wert von τ verkleinert sich nach der letzten Formel um \sqrt{e} , wird also ungefähr gleich 21 millisee. Die Übereinstimmung mit den 12 millisee, die durch direkte Bestimmung ermittelt wurden, ist in Anbetracht der vorgenommenen Idealisierungen bei der Rechnung wohl als befriedigend zu bezeichnen. Mehr als eine Übereinstimmung in der Größenordnung kann nicht erwartet werden. Besonders aber ist auch zu bedenken, daß die 12 millisee sich nur auf den selbsttätigen Potentialabfall unter dem Einfluß eines Stromstoßes beziehen, nicht aber die Zeit enthalten, die nach Abbruch des Stromes bis zum Eintritt des Potentialabfalls verstreicht. Diese Verzögerungszeit hängt von der Größe der Schwellenüberschreitung ab. Bei sehr geringfügiger Überschreitung kann sie die Dauer des selbsttätigen Potentialabfalls beträchtlich übertreffen. Diese Erscheinung ist in dem Ansatz nicht berücksichtigt.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, den 18. September 1941.

Einige Diffusionsprobleme.

Von W. Bothe in Heidelberg.

(Eingegangen am 25. August 1941.)

Die strenge Form der Diffusionsgleichung, sowie strenge Ausdrücke für die Diffusionskonstante, Diffusionslänge, Richtungsverteilung und Albedo in absorbierenden Mitteln werden hergeleitet.

1. *Einleitung.* Diffusionsprobleme haben seit der Fermischen Entdeckung wieder Aktualität erlangt. Fermi¹⁾ hat selbst mehrfach die Diffusion von Neutronen theoretisch behandelt. Seine Entwicklungen und Formeln sind einfach und übersichtlich, haben aber nur näherungsweise Gültigkeit, wenn auch die Genauigkeit für viele Fälle ausreichend ist. Auf der anderen Seite liegen auch strenge Behandlungen der Diffusion vor²⁾, doch sind deren Ergebnisse wieder vielfach recht unhandlich.

Im folgenden sollen einige einfache, aber doch streng gültige Beziehungen abgeleitet werden. Die Entwicklungen sind strenger als diejenigen Fermis, insofern als die Richtungsverteilung genauer berücksichtigt wird; die Schwierigkeiten liegen nämlich in der Kopplung zwischen der Richtungsverteilung und der räumlichen Dichteverteilung. Andererseits sind die folgenden Entwicklungen weniger allgemein als etwa die von Halpern, Lueneburg und Clark, insbesondere hinsichtlich der verwickelten Randeffekte, die von der Grenzfläche des Mittels ausgehen. Wie in allen bisherigen Theorien wird auch hier angenommen, daß die Streuung der Teilchen oder Strahlen im Elementarprozeß isotrop ist. Dies ist eine wesentliche Einschränkung, die man bei den Anwendungen wohl im Auge behalten muß. Es sollen ferner nur zeitlich stationäre Zustände betrachtet werden.

2. *Die Integro-Differentialgleichung und die Differentialgleichung der Diffusion.* Der Übersichtlichkeit wegen beschränken wir uns zunächst auf ebene Probleme, d. h. der Zustand hänge allein von der x -Koordinate ab. Ferner soll auch die Richtungsverteilung der Teilchen oder Strahlen in jedem Punkte symmetrisch um die x -Richtung sein, also allein von x und vom Winkel ϑ gegen die x -Richtung abhängen. Es sei $\cos \vartheta = y$ und $K(x, y) d\Omega df$ die Zahl der Teilchen, die in der Zeiteinheit im Punkte x

¹⁾ E. Fermi, Ric. Scient. 1, 454, 1936. — ²⁾ D. Hilbert, Phys. ZS. 13, 1056, 1912; A. S. Eddington, ZS. f. Phys. 7, 351, 1921; G. Jaffé, Ann. d. Phys. 68, 583, 1922; O. Halpern, R. Lueneburg u. O. Clark, Phys. Rev. 53, 173, 1938.

innerhalb eines Raumwinkels $d\Omega$ in der Richtung ϑ das senkrecht zu ihrer Richtung gelegene Flächenelement df durchqueren. Die Aufgabe ist, K in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Mittels und gewissen Grenzbedingungen zu bestimmen. Das Mittel beschreiben wir durch die Zahl N der Atome einer Art in der Volumeneinheit, den Streuquerschnitt σ_s und den Absorptionsquerschnitt σ_a eines Atoms dieser Art.

Wir gehen aus von der Integro-Differentialgleichung, die schon in einigen der angeführten Untersuchungen enthalten ist, und die den Diffusionsvorgang vollständig und streng beschreibt [z. B. Halpern, Lueneburg und Clark, a. a. O., Gleichung (4)]. Sie lautet in den obigen Bezeichnungen:

$$\frac{\partial K}{\partial x} = -\frac{K}{y} \Sigma N(\sigma_s + \sigma_a) + \frac{1}{2y} \Sigma N \sigma_s \int_{-1}^1 K dy.$$

Auf der rechten Seite beschreibt das erste Glied die räumliche Abnahme der gerichteten Intensität durch das Hinausstreuen und -absorbieren von Teilchen, während das zweite Glied die in die betreffende Richtung hineingestrenten Teilchen darstellt. Zur Abkürzung setzen wir

$$\Sigma N \sigma_s = \frac{1}{\lambda_s}; \quad \Sigma N \sigma_a = \frac{1}{\lambda_a}; \quad \frac{1}{\lambda_s} + \frac{1}{\lambda_a} = \frac{1}{\lambda}; \quad \frac{\lambda}{\lambda_s} = \kappa; \quad \frac{x}{\lambda} = \xi. \quad (1)$$

Hierin sind λ_s , λ_a und λ die mittleren freien Weglängen für Streuung, Absorption und Stoß überhaupt. Damit wird

$$y \frac{\partial K}{\partial \xi} + K - \frac{\kappa}{2} \int_{-1}^1 K dy = 0. \quad (2)$$

Die Gleichung (2) soll zunächst benutzt werden, um daraus eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für die stationäre Diffusion herzuleiten, die allgemeiner und strenger ist als die bisher gewöhnlich benutzte. Es liegt nahe, zur Lösung der Gleichung (2) die Funktion K nach Kugelfunktionen zu entwickeln:

$$K(\xi, y) = K_0(\xi) + K_1(\xi) P_1(y) + K_2(\xi) P_2(y) + \dots$$

Setzt man dies in (2) ein und berücksichtigt die Beziehungen

$$y P_n = \frac{n}{2n+1} P_{n-1} + \frac{n+1}{2n+1} P_{n+1};$$

$$\int_{-1}^1 P_n(y) dy = 0 \quad \text{für } n = 1, 2, \dots,$$

so erhält man durch Koeffizientenvergleich ein System unendlich vieler simultaner Differentialgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \text{a)} \quad & (1 - \kappa) K_0 + \frac{1}{3} \frac{dK_1}{d\xi} = 0, \\ \text{b)} \quad & \frac{dK_0}{d\xi} + K_1 + \frac{2}{5} \frac{dK_2}{d\xi} = 0, \\ \text{c)} \quad & \frac{2}{3} \frac{dK_1}{d\xi} + K_2 + \frac{3}{7} \frac{dK_3}{d\xi} = 0, \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Wir beschäftigen uns weiter nur mit den ersten beiden dieser Gleichungen, also mit den Funktionen $K_0 K_1 K_2$. Es seien hier gleich die Ausdrücke für die räumliche Dichte ϱ der Teilchen und für die Stromdichte i eingeführt. Bezeichnet v die Geschwindigkeit der Teilchen, so wird wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen

$$\varrho = \frac{1}{v} \int K d\Omega = \frac{2\pi}{v} \int_{-1}^1 K dy = \frac{4\pi}{v} K_0, \quad (4)$$

$$i = \int Ky d\Omega = 2\pi \int_{-1}^1 Ky dy = \frac{4\pi}{3} K_1. \quad (5)$$

Damit geht Gleichung (3a) über in

$$\frac{di}{d\xi} + (1 - \kappa) v \varrho = 0, \quad (6)$$

d. i. nichts anderes als die Kontinuitätsgleichung. In Gleichung (3b) setzen wir für K_2 seinen Wert aus der Reihenentwicklung ein:

$$K_2 = \frac{5}{2} \int_{-1}^1 P_2(y) K dy = \frac{5}{2} \int_{-1}^1 \left(\frac{3}{2} y^2 - \frac{1}{2} \right) K dy = \frac{5}{2} \left(\frac{3}{2} \int_{-1}^1 y^2 K dy - K_0 \right)$$

und erhalten¹⁾

$$K_1 = -\frac{3}{2} \frac{d}{d\xi} \int_{-1}^1 y^2 K dy.$$

Einsetzen in (3a) ergibt

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\xi^2} \int_{-1}^1 y^2 K dy - (1 - \kappa) K_0 = 0$$

oder nach (4)

$$\frac{d^2}{d\xi^2} (\varrho \cdot \overline{\cos^2 \vartheta}) - (1 - \kappa) \varrho = 0,$$

¹⁾ Diese Gleichung läßt sich mit Hilfe von (4) und (5) auch schreiben

$$\varrho \overline{\cos \vartheta} + \frac{d}{d\xi} (\varrho \overline{\cos^2 \vartheta}) = 0,$$

und zeigt so eine gewisse Verwandtschaft mit der sogenannten Fokker-Planckschen Differentialgleichung (A. Fokker, Ann. d. Phys. **43**, 812, 1914; M. Planck, Berl. Ber. 1917, I, S. 324).

wo

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{\int y^2 K dy}{\int K dy}$$

das mittlere Kosinusquadrat der Teilchenbahnen im Punkte x bedeutet. Schreibt man die Abkürzungen ξ und \varkappa nach (1) wieder aus, so wird schließlich

$$\frac{d^3}{dx^3} (\varrho \cdot \overline{\cos^2 \vartheta}) - \frac{\varrho}{\lambda_a \lambda} = 0. \quad (7)$$

Dies ist die allgemeine und strenge Form der bekannten Differentialgleichung für die stationäre Diffusion¹⁾. Sie ist allein an die Voraussetzung isotroper Streuung gebunden. Ihre Anwendung setzt jedoch die Kenntnis der Richtungsverteilung voraus. Wenn z. B. $\overline{\cos^2 \vartheta}$ unabhängig von x ist (d. h. wenn keine Randeffekte auftreten; s. w. u.), so läßt sich (7) in der üblichen Form schreiben

$$D \frac{d^2 \varrho}{dx^2} - \frac{\varrho}{\tau} = 0, \quad (8)$$

wo $\tau = \lambda_a/v$ die „mittlere Lebensdauer“ der Teilchen ist. Dies ergibt für die Diffusionskonstante D den Wert

$$D = v \lambda \overline{\cos^2 \vartheta}. \quad (9)$$

Eine „Diffusionskonstante“ existiert also nur unter besonderen Bedingungen und hängt dann nicht nur von der Streuweglänge, sondern auch von der Absorptionsweglänge und der Richtungsverteilung ab.

Besonders einfach und anschaulich ist der Spezialfall

$$K_2 = K_3 = \dots = 0,$$

also

$$K = K_0 + K_1 \cos \vartheta. \quad (10)$$

In diesem Falle wird nämlich

$$D = \frac{1}{3} \lambda v. \quad (11)$$

Dies ist der übliche, auch von Fermi benutzte Ausdruck für die Diffusionskonstante, außer daß hier λ statt λ_s steht. In der Tat entnimmt man aus den Gleichungen (3) sofort, daß diese Lösung nur möglich ist, wenn $\varkappa = 1$, also $\lambda = \lambda_s$ ist, d. h. wenn die Absorption gegenüber der Streuung verschwindend schwach ist. Dann wird $K_1 = \text{const}$ und $K_0 = -K_1 \xi + \text{const}$, oder mit (4), (5) und (11)

$$i = \text{const}; \quad \varrho = -\frac{i}{D} x + \text{const}. \quad (12)$$

¹⁾ Weitere Gleichungen dieser Art lassen sich aus (3) leicht ableiten. Die nächste lautet z. B.

$$\frac{d^3}{dx^3} (\varrho \overline{\cos^2 \vartheta}) - \frac{1}{8 \lambda_s} \frac{d^2 \varrho}{dx^2} + \frac{1}{\lambda_a \lambda_s} \varrho = 0.$$

3. *Diffusionskonstante, Diffusionslänge und Richtungsverteilung.* Für stärker absorbierende Mittel muß man auf die Gleichung (2) zurückgehen. Diese läßt sich durch Einführung der Neutronendichte ϱ nach (4) in zwei Gleichungen zerlegen;

$$y \frac{\partial K}{\partial \xi} + K - \frac{\kappa v}{4\pi} \varrho(\xi) = 0, \quad (13)$$

$$\int_{-1}^1 K dy = \frac{v}{2\pi} \varrho(\xi). \quad (14)$$

Die vollständige Lösung von (13) lautet

$$K(\xi, y) = \frac{\kappa v}{4\pi y} \int_{\xi_0(y)}^{\xi} \varrho(\zeta) \cdot e^{(\zeta - \xi)/y} d\zeta + F(y) \cdot e^{-\xi/y}. \quad (15)$$

Hierin sind ξ_0 und F willkürliche Funktionen von y . Der physikalische Sinn dieser Gleichung ist klar¹⁾: Jedes in der Richtung $(-y)$ gelegene Volumenelement des Körpers sendet dem Aufpunkt Strahlen proportional ϱ zu; diese werden unterwegs exponentiell absorbiert (1. Glied). Außerdem dringen von außen her durch die Grenzflächen Strahlen mit irgendeiner Richtungsverteilung in den Körper ein; ihre direkten Wirkungen klingen aber schneller als $e^{-\xi} = e^{-x/\lambda}$ nach innen zu ab (2. Glied). Die Randeffekte sind im allgemeinen recht verwickelt. Wir wollen sie hier beiseite lassen und ein unendlich ausgedehntes Mittel annehmen:

$$\xi_0(y) = \begin{cases} -\infty & \text{für } y > 0, \\ +\infty & \text{für } y < 0, \end{cases} \quad F(y) = 0. \quad (16)$$

Setzt man dieses spezielle K in Gleichung (14) ein, führt als neue Variable $t = (\xi - \zeta)/y$ ein und kehrt die Integrationsfolge um, so folgt

$$\varrho(\xi) = \frac{\kappa}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\zeta \cdot \varrho(\zeta) \int_{|\zeta - \xi|}^{\infty} \frac{dt}{t} e^{-t}.$$

Dies ist eine homogene Integralgleichung mit symmetrischem Kern²⁾. Man löst sie durch den Ansatz

$$\varrho(\xi) = e^{\pm \frac{\lambda}{l} \xi} = e^{\pm \frac{x}{l}}. \quad (17)$$

Die Konstante l wird von Fermi als „Diffusionslänge“ bezeichnet. Ausführung der doppelten Integration durch Umkehrung der Integrationsfolge ergibt nach Einsetzen von κ aus (1) die Bestimmungsgleichung für l :

$$\frac{l}{2\lambda} \log \frac{l + \lambda}{l - \lambda} = 1. \quad (18)$$

Dies ist der exakte Ausdruck für die Diffusionslänge.

¹⁾ Vgl. hierzu auch D. Hilbert, a. a. O. — ²⁾ Über einige allgemeine Eigenschaften dieser und verwandter Integralgleichungen vgl. U. Wegner, ZS. f. Phys. 45, 808, 829, 1927.

Aus der Diffusionsgleichung (8) mit dem Näherungswert des Diffusionskoeffizienten (11) ergibt sich dagegen

$$l = \sqrt{\frac{1}{3} \lambda_a \lambda_s}. \quad (19)$$

Dies ist der von Fermi benutzte Ausdruck für die Diffusionslänge. Er gilt nach Ziffer 2 nur, solange $\lambda_a \gg \lambda_s$ ist. In diesem Falle liefert in der Tat Gleichung (18) praktisch dasselbe wie Gleichung (19), wie man durch Rechnung bestätigt. Wenn jedoch Streuung und Absorption vergleichbar sind, treten stärkere Abweichungen auf. Diese rühren daher, daß $\overline{\cos^2 \vartheta}$ nicht mehr den Grenzwert $1/3$ hat.

Den genauen Wert von $\overline{\cos^2 \vartheta}$ erfährt man aus der Richtungsverteilung. Um diese zu erhalten, setzen wir (17) in (15) ein und gewinnen mit (16) die vollständige Lösung

$$K(x, \cos \vartheta) = A \frac{e^{x/l}}{l + \lambda \cos \vartheta} + B \frac{e^{-x/l}}{l - \lambda \cos \vartheta}. \quad (20)$$

Bei schwacher Absorption wird $l \gg \lambda$; durch eine einfache Umformung gelangt man dann zu der Richtungsverteilung (10). Da die Richtungsverteilung nach (20) im ganzen Raum dieselbe ist, existiert eine Diffusionskonstante, für die man aus (9) und (20) den Wert erhält

$$D = v \lambda \overline{\cos^2 \vartheta} = v \lambda \left(\frac{l}{\lambda} - \frac{2}{\log \frac{l+\lambda}{l-\lambda}} \right)$$

oder mit Benutzung von (18)

$$D = v l^2 \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_s} \right) = \frac{v l^2}{\lambda_a} = \frac{l^2}{\tau}. \quad (21)$$

Man überzeugt sich leicht nochmals, daß mit diesem Wert D die gewöhnliche Diffusionsgleichung (8) die richtige Lösung (17) besitzt.

Die Bedingung, daß Randeffekte ausgeschaltet sind, ist stets erfüllt für Bereiche, die in genügender Entfernung von allen Oberflächen liegen, denn die Randeffekte haben nach (15) eine kleinere Abklinglänge als λ , und es ist stets $l > \lambda$. Allerdings muß man sich bei starker Absorption ziemlich tief in das Mittel begeben, um den Randeffekten zu entgehen.

4. Ausdehnung auf beliebige Diffusionsfelder. Ganz entsprechende Betrachtungen wie für den ebenen Fall lassen sich für den kugelsymmetrischen Fall anstellen. Der Gang der Rechnung sei nur angedeutet. K ist jetzt eine Funktion der Entfernung r vom Symmetriezentrum und des Winkels ϑ gegen den Radius. Als Integro-Differentialgleichung an Stelle von (2) findet man

$$\cos \vartheta \frac{\partial K}{\partial r} - \frac{\sin \vartheta}{r} \frac{\partial K}{\partial \vartheta} = -\frac{K}{\lambda} + \frac{1}{2\lambda_s} \int_{-1}^1 K d(\cos \vartheta)$$

oder mit den Variablen $\frac{r}{\lambda} \cos \vartheta = u$; $\frac{r}{\lambda} \sin \vartheta = v$:

$$\frac{\partial K(u, v)}{\partial u} + K(u, v) - \frac{\pi \lambda}{2\tau} \int_{-r/\lambda}^{r/\lambda} K(u, \sqrt{\frac{r^2}{\lambda^2} - u^2}) du.$$

Auf ähnliche Weise wie im ebenen Fall, nur mit etwas mehr Rechnung, ergibt sich der Verlauf der Neutronendichte:

$$\varrho(r) = \frac{A}{r} e^{r/l} + \frac{B}{r} e^{-r/l} = \frac{A'}{r} \operatorname{Sin} \frac{r}{l} + \frac{B'}{r} \operatorname{Cos} \frac{r}{l}, \quad (22)$$

wo l dieselbe, durch Gleichung (18) bestimmte Diffusionslänge ist. Die vollständige Lösung, wieder abgesehen von Randeffekten, lautet

$$K(r, \vartheta) = \text{const} \int_{-\infty}^{\pm r/l} \frac{e^t dt}{\sqrt{t^2 + 2t \frac{r}{\lambda} \cos \vartheta + \frac{r^2}{\lambda^2} - \frac{r^2}{l^2} \sin^2 \vartheta}}. \quad (23)$$

Die Richtungsverteilung hängt also jetzt vom Orte ab und nähert sich der durch Gleichung (20) beschriebenen erst, wenn $r \gg \lambda$ wird.

Wenn man in (22) $A = 0$ setzt, erhält man die Dichte in der Umgebung einer einzelnen Punktquelle. Dieser Ausdruck genügt bekanntlich der räumlichen Differentialgleichung $l^2 \Delta \varrho - \varrho = 0$, also auch der gewöhnlichen Diffusionsgleichung

$$D \Delta \varrho - \frac{\varrho}{\tau} = 0 \quad (24)$$

mit dem Wert (21) für die Diffusionskonstante D . Da man durch geeignete Anordnung von Punktquellen jedes Diffusionsfeld herstellen kann, ist damit erwiesen, daß die Diffusionsgleichung (24) allgemeine Gültigkeit für beliebige quellenfreie Felder behält, wenn man nur für D den richtigen Wert (21) mit (18) einsetzt und sich in genügender Entfernung von den Oberflächen hält. Enthält das Mittel Quellen von der räumlichen Dichte q , so tritt zu (24) nur noch das Glied q hinzu, was keines besonderen Beweises bedarf.

5. Die Albedo. Es werde noch der einfachste Fall eines begrenzten Mittels betrachtet: das Mittel erfülle den ganzen Halbraum positiver x , und von außen her falle auf die Grenzfläche $x = 0$ eine Strahlung mit der besonderen Richtungsverteilung $(l - \lambda \cos \vartheta)^{-1}$ für $\vartheta < \frac{\pi}{2}$. Dann gilt nach (20) die Lösung

$$K = \frac{e^{-x/l}}{l - \lambda \cos \vartheta}$$

für alle Richtungen und für das ganze Mittel bis zur Grenzebene, es treten keine Randeffekte auf. Für diesen Fall läßt sich leicht die Albedo β

angeben, d. h. das Verhältnis der aus der Grenzfläche austretenden zu den eindringenden Strahlen:

$$\beta = \frac{\int_{-1}^0 y K dy}{\int_0^1 y K dy} = \frac{\frac{\lambda}{l} - \log\left(1 + \frac{\lambda}{l}\right)}{-\frac{\lambda}{l} - \log\left(1 - \frac{\lambda}{l}\right)} \quad (25)$$

Diese Formel gilt völlig streng für die angenommene Verteilung der Einfallswinkel, sie ist aber wohl nicht sehr empfindlich gegen kleinere Abweichungen von dieser Verteilung. Für schwach absorbierende Mittel wird $l \gg \lambda$, und man erhält durch Reihenentwicklung mit Benutzung von (19) die Näherungsformel

$$\beta = 1 - \frac{4}{3} \frac{\lambda}{l} = 1 - \frac{4}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\lambda_s}{\lambda_a}} \quad (26)$$

Die vorgeschriebene Richtungsverteilung der einfallenden Strahlen ist in dieser Näherung praktisch isotrop, die Intensität je Flächeneinheit der Grenzfläche also proportional $\cos \vartheta$. Dies entspricht z. B. ungefähr den üblichen Versuchsbedingungen bei Albedomessungen mit langsamen Neutronen. Für diesen Zweck hat Fermi (a. a. O.), mehr überschlagsmäßig, die Näherungsformel aufgestellt: $\beta = 1 - 2 \sqrt{\frac{\lambda_s}{\lambda_a}}$. Nach dieser Formel erhält man also aus β zu große Werte für das Verhältnis λ_s/λ_a .

Halpern, Lueneburg und Clark (a. a. O.) ist es durch sehr weitläufige Rechnungen gelungen, die Albedo für verschiedene Richtungsverteilungen der einfallenden Strahlen abzuleiten. Sie erhielten Ausdrücke von der Form (26), bei denen der Zahlenkoeffizient des letzten Gliedes etwas von der Anfangsverteilung abhängt; die Unterschiede sind aber nicht sehr groß, solange der Einfall einigermaßen diffus ist. Für isotrope Anfangsverteilung ergab sich ebenfalls der Zahlenfaktor $4/\sqrt{3}$ wie oben. Die Näherungsformel (26) läßt sich auch elementar begründen¹⁾.

Heidelberg, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Juni 1941.

¹⁾ A. Bouwers, *Physica* 7, 193, 1940; W. de Groot u. K. F. Niessen, ebenda, S. 199.

Gibt es Wirbelreibung?

Von E. Fues¹⁾.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1941.)

In Wiederholung einer bekannten gaskinetischen Ableitung wird gezeigt, daß innere Reibung mit Korrelationen für die Verteilung der Geschwindigkeitskomponenten der Nebenbewegung verknüpft ist. An typischen Beispielen wird veranschaulicht, warum es wohl eine Verzerrungsreibung, nicht aber eine Wirbelreibung gibt.

1. Fragestellung.

In einer Arbeit über das Turbulenzproblem hat E. Mohr eine neue grundlegende Gesetzmäßigkeit der turbulenten Strömung in phänomenologischer Darstellung aufgezeigt²⁾. Anhangsweise — das Ergebnis des Hauptteils nicht berührend — erörtert er dort einen Ansatz für den Tensor der turbulenten Reibungsspannung, der als Linearkombination eines symmetrischen und eines antisymmetrischen Anteils gewählt ist. Diese ungewöhnliche Denkweise sucht der Verfasser mit dem Hinweis zu begründen, daß mehrere der gewöhnlich angewandten Beweise für die Symmetrie des Spannungstensors hier nicht verfangen, die Frage nach der Symmetrie also neu gestellt und wenn möglich, experimentell beantwortet werden müßte.

Man kann allerdings den üblichen Schluß auf das Rotationsgleichgewicht der Oberflächenkräfte allein, aus dem etwa in der Elastizitätslehre die Gleichung $\tau_{ik} = \tau_{ki}$ folgt, deshalb nicht durch Grenzübergang zu unendlich kleinem Flüssigkeitsteilchen ziehen, weil es keinen unmittelbaren Sinn mehr hat, zu Teilchen überzugehen, deren Abmessungen klein sind gegen die Prandtlsche Mischweglänge. Außerdem ist jede Berufung auf ein dynamisches Grundgesetz schon aus dem Grunde in Frage gestellt, weil ein solches sich im allgemeinen auf eine feste Substanzmenge bezieht, während ein „Flüssigkeitsteilchen“ (im Sinne der Hauptströmungsgleichung, in welche die turbulente Reibung aufgenommen werden soll) *geometrisch* als ein mit der Hauptströmung mitfließendes und sich mit ihr deformierendes Volumen wechselnden Inhalts bestimmt ist. Eine Schlußweise, die im

¹⁾ Nach einem Vortrag in der Schles. Gesellschaft f. vaterl. Cultur am 20. Mai 1941. — ²⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Schles. Gesellschaft f. vaterl. Cultur, Naturwiss. Abteilung, am 12. November 1940 in Breslau; vgl. Sammelheft z. 113. Jahresbericht d. Schles. A. f. v. C. (1940), S. 85, insbesondere die „vorbereitenden“ und die „ergänzenden“ Bemerkungen.

festen Körper zu Recht besteht, muß beim Hereinspielen von Diffusionsvorgängen zunächst versagen, bedarf jedenfalls einer tiefergreifenden Begründung. Da beide Bedenken, wegen der *molekularen* Nebenbewegung, auch gegenüber dem Symmetriebeweis der molekularen Reibungsspannung aufzuwerfen sind (und von Mohr aufgeworfen werden), darf man wohl mit Recht eine Aufklärung von der kinetischen Gastheorie erwarten, in der die Symmetrie der molekularen Reibungsspannung gerade von der Molekularbewegung ausgehend begründet wird. Wir werfen also im Interesse einer klaren Zielsetzung der Turbulenzforschung eine alte, eigentlich längst beantwortete Frage nochmals auf, indem wir überlegen, welche von den vier Anteilen eines elementaren Strömungsfeldes:

1. starre Translation,
2. starre Rotation,
3. gestaltsgetreue Schrumpfs- oder Ausdehnungsströmung,
4. raumgetreue affine Verzerrungsströmung

nach dem Urteil der kinetischen Gastheorie zu molekularer Reibung führen. Die Antwort fällt so aus, wie sie von Navier und Stokes schon für Flüssigkeiten gegeben wurde: Nur die Verzerrungsströmung führt zu Reibungsspannungen, die Strömungsformen 1 bis 3 rufen trotz Diffusion keine Reibung hervor, *insbesondere gibt es auch keine Wirbelreibung*. Dabei soll versucht werden, den Inhalt der an sich bekannten gaskinetischen Schlußweise so anschaulich herauszustellen, daß ein klarer Einblick in den Mechanismus der Flüssigkeitsreibung entsteht.

2. Gaskinetische Berechnung des Spannungstensors.

Denkt man sich im Raumteil $d\tau_r N(r) d\tau_r$ Moleküle anwesend, auf deren jedes infolge einer Massenkraft \mathbf{f} die Beschleunigung $\mathbf{g} = \mathbf{f}/m$ einwirke und deren translatorische Geschwindigkeitsverteilung $\Phi(\mathbf{rv})$ so normiert sei, daß $\int \Phi d\tau_v = 1$, so ist $N\Phi$ die Verteilungsfunktion im sechsdimensionalen Lagen-Geschwindigkeitsraum. Auf bekannte Weise¹⁾ leitet man für sie die Boltzmannsche Fundamentalgleichung ab

$$\frac{\partial(N\Phi)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r(N\Phi) + \mathbf{g} \cdot \nabla_v(N\Phi) = \frac{\partial_2(N\Phi)}{\partial t}; \quad (1)$$

$\partial_2(N\Phi)/\partial t$ bedeutet dabei die Änderungsgeschwindigkeit der Verteilung $(N\Phi)$ infolge der Zusammenstöße der Moleküle.

¹⁾ Vgl. zahlreiche Lehrbücher der kinetischen Gastheorie. Merkwürdigerweise sind Herleitung und Ergebnis nur unvollständig wiedergegeben in dem verhältnismäßig neuen Artikel von Herzfeld im Hand- und Jahrbuch d. chem. Phys. 3, 2, Abschnitt IV, 1939.

Eine dem Molekül anhaftende, höchstens noch von seiner Translationsgeschwindigkeit \mathbf{v} abhängende Eigenschaft $G(\mathbf{v})$ ist im Raumteil $d\tau_{\mathbf{v}} = 1$ im Betrage $N\bar{G} = N \int G \Phi d\tau_{\mathbf{v}}$ vorhanden. Derselbe ändert sich infolge der Änderung der Verteilung $(N\Phi)$ mit der Geschwindigkeit

$$\frac{\partial(N\bar{G})}{\partial t} = -\bar{V}_{\mathbf{r}} \cdot (N\bar{G}\mathbf{v}) + N\bar{g} \cdot \bar{V}_{\mathbf{v}}\bar{G} + \int G(\mathbf{v}) \frac{\partial_2(N\Phi)}{\partial t} d\tau_{\mathbf{v}}. \quad (2)$$

Wählt man die Eigenschaften $G_1 = m$ und $G_2 = m\mathbf{v}$, so fällt wegen der Massen- und Impulserhaltung beim Stoß das letzte Integral weg, und man erhält nach einigen Umformungen die Grundgleichungen der Strömungslehre, nämlich mit $\varrho = Nm$ und mit

$$\tau_{ik}^* = -\varrho [\overline{v_i v_k} - \bar{v}_i \bar{v}_k] \quad (3)$$

die Kontinuitätsgleichung

$$\partial \varrho / \partial t + \operatorname{div}(\varrho \bar{\mathbf{v}}) = 0 \quad (4)$$

und die Strömungsgleichung

$$\varrho \partial \bar{\mathbf{v}} / \partial t + \varrho (\bar{\mathbf{v}} \nabla) \bar{\mathbf{v}} = \varrho \bar{\mathbf{g}} + \operatorname{div} \tau^*. \quad (5)$$

Es ergeben sich also genau die Gleichungen, die man für eine diffusionsfreie Flüssigkeit erwarten würde, in welcher Drucke und Spannungen durch den Tensor τ^* gegeben sind.

Allerdings darf man daraus nicht ohne weiteres schließen, daß τ^* der Spannungstensor ist; denn jeder div -freie Zusatz zu τ^* würde einen Tensor liefern, der ebensogut die Strömungsgleichung (5) im Gefolge hätte wie (3). Man hat vielmehr die physikalische Bedeutung des Tensors (3) näher zu untersuchen und auf diese Weise zu entscheiden, ob ein solcher Zusatz fehlt oder nicht.

3. Die physikalische Bedeutung des Tensors τ^* .

$d\mathbf{f}$ sei ein Oberflächenelement einer Gasschicht in Richtung ihrer äußeren Normale. Wir berechnen den im statistischen Mittel durch $d\mathbf{f}$ auf die Schicht sekundlich einfallenden Impulsstromfluß (der also entgegen dem Pfeilsinn von $d\mathbf{f}$ dieses durchsetzt). Jedes Molekül mit Geschwindigkeit \mathbf{v} bringt den Impulsbeitrag $m\mathbf{v}$ mit. Nun ist die Zahl der sekundlich durch $d\mathbf{f}$ tretenden Moleküle einer Geschwindigkeit im Bereich $d\tau_{\mathbf{v}}$ gegeben durch $-N\Phi(\mathbf{v}) d\tau_{\mathbf{v}} (\mathbf{v} \cdot d\mathbf{f})$. Ihr Beitrag zum Impulsstrom ist daher $-\varrho \mathbf{v} \Phi(\mathbf{v}) d\tau_{\mathbf{v}} (\mathbf{v} \cdot d\mathbf{f})$. Im statistischen Mittel über alle Geschwindigkeiten ergibt das $-\varrho \bar{\mathbf{v}}; \bar{\mathbf{v}} \cdot d\mathbf{f}$, unter $\bar{\mathbf{v}}; \bar{\mathbf{v}}$ das dyadische Produkt von $\bar{\mathbf{v}}$ mit sich selbst verstanden.

Dieser Impulsstrom hat aber zweierlei Ursachen: Erstens wird im allgemeinen auch ein mittlerer Teilchenstrom des Betrages $-N\bar{\mathbf{v}} \cdot d\mathbf{f}$

durch df hindurchtreten und dieser wird einen gewissen mittleren Impuls mit sich führen. Es ist sinngemäß, jedem Molekül den Betrag $m \bar{v}$ als mittleren Impuls zuzuschreiben und den Unterschied $m(v - \bar{v}) = m v'$ auf das Konto der molekularen Nebenbewegung zu setzen. Der „mitgeführte“ Impulsstrom durch df auf die Schicht berechnet sich daher zu $-\rho [\bar{v}; \bar{v}] \cdot df$, und daraus findet man für den infolge der Molekularbewegung durch df auf die Schicht sekundlich übertragenen Impuls die Größe $-\rho [\bar{v}; v - \bar{v}; \bar{v}] \cdot df$. Diesen und nur diesen Anteil wird man als Druck bzw. Reibungsspannung der Umgebung auf die Schicht deuten müssen. Das führt aber gerade zum Tensor (3), den wir mit Hilfe des oben eingeführten Zeichens v' für die Nebenbewegung jetzt auch wie folgt schreiben können

$$\tau^* = -\rho \overline{v' v'} \quad (v' = v - \bar{v}). \quad (6)$$

Er läßt sich unter Vorwegnahme des isotropen Einflusses der Spur folgendermaßen zerlegen:

$$\tau^* = -\frac{\rho \overline{v'^2}}{3} \cdot 1 + \tau = -p 1 + \tau. \quad (7)$$

1 bedeutet die Einheitsmatrix und τ ist der spurfreie symmetrische Tensorrest. Da nun $p = \frac{2}{3} N \frac{m}{2} \overline{v'^2}$ nach gaskinetischen Grundsätzen der Gasdruck ist, so bleibt τ als Tensor der molekularen Reibungsspannung übrig. Die vektorielle Divergenz in (5) zerlegt sich dementsprechend in

$$\text{div } \tau^* = -\nabla p + \text{div } \tau.$$

Damit ist der Zusammenhang des Reibungstensors mit dem Hauptströmungsfeld noch keineswegs aufgeklärt. Wenn aber überhaupt Proportionalität mit einem der obengenannten vier Feldanteile in Betracht kommt, so kann τ nur ein Vielfaches des Anteils (4) sein, denn nur dieser Bestandteil des Strömungsfeldes wird seinerseits durch einen symmetrischen Tensor der Spur Null beschrieben.

4. Reibungsspannungen aus Korrelationen der Komponenten der Nebenbewegung.

Wir betrachten ein Schubspannungsglied $\tau_{ik} = -\rho \overline{v'_i v'_k}$. Wäre die Geschwindigkeitsverteilung $\Phi(v')$ der Nebenbewegung gleich der Maxwell'schen, so könnte eine Schubspannung niemals zustande kommen. Denn die Maxwell-Verteilung

$$\Phi_0(v') = A^3 e^{-\frac{m v'^2}{2kT}} \quad A = \sqrt{\frac{N^{2/3} m}{2\pi kT}},$$

kann bekanntlich als Produkt dreier unabhängiger Verteilungsfunktionen für die einzelnen Komponenten aufgefaßt werden:

$$\Phi_0(\mathbf{v}') = A e^{-\frac{m v_x'^2}{2kT}} \cdot A e^{-\frac{m v_y'^2}{2kT}} \cdot A e^{-\frac{m v_z'^2}{2kT}}.$$

Für jede derartige Verteilung wäre aber $\overline{v_i' v_k'} = \overline{v_i'} \cdot \overline{v_k'} = 0$. *Reibungs-Schubspannungen ergeben sich also höchstens, wenn als Folge der Molekularbewegung statistische Korrelationen zwischen den Geschwindigkeitskomponenten der Nebenbewegung bestehen.* Das ist insbesondere der Fall, wenn die Verteilung Φ im Sinne der Fig. 1 b, c, d oder f anisotrop wird.

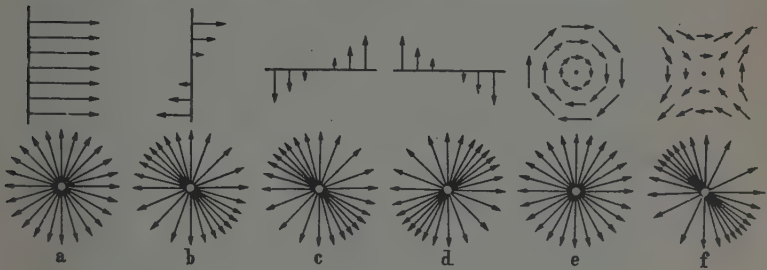


Fig. 1 a bis f.

Man kann sich leicht vorstellen, wie es dazu kommt. In Fig. 1, obere Hälfte, sind verschiedene Hauptströmungsfelder angedeutet, und zwar in den Fällen a bis d durch einfache Strömungsprofile quer zur unveränderlichen Hauptströmungsrichtung, in den beiden letzten Fällen (e: verzerrungsfreie, sogar „starre“ Rotationsströmung; f: wirbelfreie affine Verzerrungsströmung) durch Pfeilgesamtheiten. Darunter sind jedesmal die infolge des Molekülaustausches von Schicht zu Schicht hervorgerufenen Geschwindigkeitsverteilungen Φ der Nebenbewegung schematisch (und natürlich rein qualitativ, aber bezüglich der Winkelverteilung in Übereinstimmung mit der Rechnung) gezeichnet. Im Falle a der homogenen Hauptströmung ist Φ maxwellsch, isotrop. Bei b bringen die Teilchen, die aus einer in der Figur höheren Schicht stammen, sich also abwärts bewegen, überwiegend Rechtsimpuls mit; umgekehrt die von unten nach oben übergetretenen Teilchen überwiegend Linksimpuls. Profil c geht aus b durch Spiegelung an der ersten Diagonale, d durch Drehung um 90° hervor, was natürlich auch für die Geschwindigkeitsverteilungen Φ gilt. Da nun die „starre“ Rotation e aufgefaßt werden kann als eine Überlagerung der Fälle b und d, die wirbelfreie Verzerrungsströmung f dagegen als gleichzeitige Wirksamkeit von b und c, so erkennt man, daß die Verteilung Φ im Falle e wieder

isotrop wird, im Falle f dagegen verstärkt anisotrop. Die wirbelfreie Verzerrungsströmung führt daher zu innerer Reibung, die verzerrungsfreie Wirbelströmung nicht!

5. Impulsübertragung zwischen Zylinderschichten eines mit dem Gefäß starr rotierenden Gases.

Im wesentlichen ist in den Abschnitten 3 und 4 alles gesagt, was hier zur Aufhellung des Reibungsvorganges beigetragen werden soll. Doch mag ein naheliegender Fehlschluß noch beleuchtet werden, zu dem man etwa verführt wird bei der Betrachtung einer mit ihrem Gefäß starr rotierenden Flüssigkeit. Stellt man sich (mit Recht, wie wir gesehen haben) vor, daß sich der starren Rotation als Hauptströmung eine *isotrope* Nebenbewegung überlagert, so scheint bei oberflächlicher Betrachtung jede

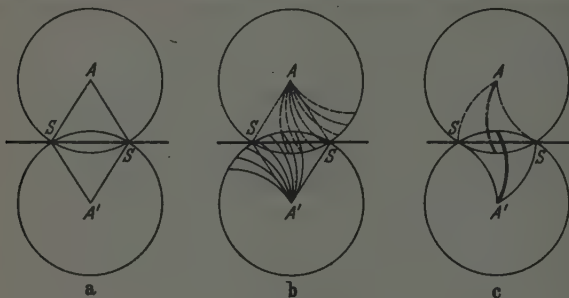


Fig. 2a bis c.

Zylinderschicht durch die ihr außen anliegende, schneller umlaufende Schicht angetrieben, durch ihre innere, langsamer laufende Nachbarschicht gebremst zu werden. Die starre Rotation erscheint also bei Anwesenheit von Nebenbewegungen von Reibungsspannungen erfüllt und (im Gegensatz zum Experiment!) daher nicht als stationärer Endzustand eines sich selbst überlassenen Gefäßes möglich zu sein¹⁾. Hier liegt ein offenkundiger Fehlschluß vor, der sich leicht aufhellen läßt:

Betrachtet man nämlich ein kleines (praktisch ebenes) Stück des Schnittes $S-S$ zwischen zwei angrenzenden Zylinderschichten des Gases (die Rotationsachse denke man sich z. B. weit unterhalb der Figur), und

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur. Der von Mohr (a. a. O., S. 92–94) vorgeschlagene Ausweg, den stationären Endzustand durch dauernde Erwärmung der Flüssigkeit zu retten, ist schon aus dem Grunde unmöglich, weil dabei die Wärmebewegung Impulsmoment akkumulieren müßte, was dem Prinzip der völligen Unordnung derselben widerspricht.

beschränkt man sich ferner darauf, an diejenigen Moleküle zu denken, die (vgl. Fig. 2a) aus einer Umgebung der (Spiegel-)Punkte A und A' stammen und mit Geschwindigkeiten senkrecht zur Drehachse zwischen v und $v + dv$ und einer freien Weglänge zwischen l und $l + dl$ den Schnitt $S-S$ erreichen bzw. durchsetzen, so wird deren Winkelbereich durch den Schnitt der Kugeln mit Halbmesser l um A, A' mit der Ebene $S-S$ abgegrenzt, wie in Fig. 2a ersichtlich. Dies gilt, solange das Gefäß mit dem Gase ruht, und aus der Symmetrie der Figur geht klar hervor, daß keine Schubspannung durch $S-S$ hindurch übertragen wird.

Rotiert das Gefäß aber, und beschreiben wir die molekulare Nebenbewegung vom Standpunkt eines mitrotierenden Systems aus, so ist die Figur zunächst im Sinne von Fig. 2b abzuändern. Der Flug der Moleküle geht nämlich jetzt unter dem Einfluß von Zentrifugal- und Corioliskraft vor sich, von denen die erste, weil radial gerichtet und daher aus Symmetriegründen keine Schubkraft erzeugend, für jetzt unbeachtet bleiben kann. Die Corioliskraft dagegen biegt (in der Projektion senkrecht zur Drehachse) alle Flugbahnen der Moleküle zu Kreisen um, und zwar zu Kreisen gleicher Krümmung, da wir ja nur Moleküle gleichen Quergeschwindigkeitsbetrages ins Auge gefaßt haben. Das ist in Fig. 2b auch angedeutet und scheint zunächst den oben ausgesprochenen Fehlschluß zu bestätigen bzw. ihn vom Standpunkt des mitrotierenden Systems aus zu formulieren: Man hat den Eindruck, daß die obere Schicht der unteren Rechtsimpuls überträgt, während die untere der oberen Schicht überwiegend Linksimpuls zuführt.

Man muß aber beachten, daß durch die Bahnkrümmung auch die Auswahl derjenigen Moleküle abgeändert ist, die mit freier Weglänge l den Schnitt $S-S$ erreichen. Das ist in Fig. 2c angedeutet. Berücksichtigt man dies, so erkennt man (am einfachsten aus den stark gezeichneten mittleren Bahnen der Bündel), daß die obere Schicht Linksimpuls abgibt, ihn aber wegen der Krümmung der Flugbahnen als Rechtsimpuls an die untere Schicht abliefern. Umgekehrt gibt die untere Schicht Rechtsimpuls her, der aber als Linksimpuls oben ankommt. In der Schlußbilanz hat keine der beiden Schichten Rechts- oder Linksimpuls gewonnen, d. h. es besteht keine Reibungsspannung zwischen den Schichten!

Zur Reaktionsgeschwindigkeit bei kolloidalen Katalysatoren.

Von P. Harteck (Hamburg) und H. Jensen (Hannover).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. September 1941.)

Einleitung.

Zahlreiche chemische Reaktionen, wie z. B. die Hydrierung organischer Doppelbindungen, d. h. Reaktionen vom Typus



bzw. allgemein



oder auch manche Austauschreaktionen, etwa vom Typus



verlaufen nur dann mit merklicher Geschwindigkeit, wenn die Reaktionspartner auf der Oberfläche von festen Katalysatoren zusammentreffen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann außer durch die „Güte“ des Katalysators, auf die wir weiter unten zurückkommen, wesentlich mitbestimmt durch die Geschwindigkeit, mit der die gasförmige Komponente durch die flüssige hindurch an die Katalysatoroberfläche herandiffundiert.

Bei der Untersuchung der Frage, wieweit die Reaktionsdauern durch die Katalysatoreigenschaften bedingt sind, und wieweit durch den oben genannten Diffusionsprozeß, wurden wir auf die Behandlung von Diffusionsproblemen geführt, die auch in anderem — mehr physikalischem — Zusammenhang als dem vorliegenden reaktionskinetischen Problem von Interesse sein dürften, und über die wir deshalb an dieser Stelle berichten möchten.

Wir wollen dabei den einfachsten Reaktionstypus (1a) zugrunde legen, die Endformeln lassen sich dann ohne weiteres auch auf andere Typen sinngemäß übertragen.

I. Feste Katalysatoroberfläche.

Zunächst sei die einfachste Anordnung behandelt, bei der eine ebene Katalysatorfläche von einer Flüssigkeitshaut der Dicke h überzogen ist, welche ihrerseits an die Gasphase grenzt (Fig. 1). Die gasförmige Komponente A ist nun in der Flüssigkeit B gelöst. Ihre Konzentration in der flüssigen Phase (Mole pro cm^3) wollen wir c nennen. An der Grenzfläche

Gas/Flüssigkeit, d. h. in den in Fig. 1 angegebenen Koordinaten bei $x = 0$, hat c einen festen Wert, der einfach durch die Löslichkeit von A in B bestimmt ist und c_0 heißen möge. An der Grenzfläche Flüssigkeit/Katalysator,

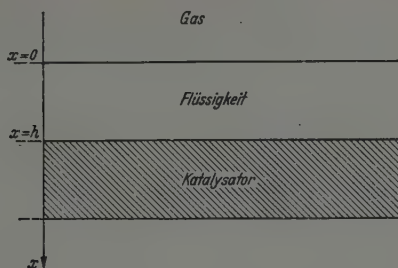


Fig. 1.

bei $x = h$, wird A durch die Umsetzung (1a) dauernd verbraucht, so daß dort c auf einem niedrigeren Wert gehalten wird, beim idealen Katalysator wäre $c(h) = 0$; allgemein können wir ansetzen:

$$c(h) = (1 - \kappa) c_0, \quad (3)$$

wo der Parameter κ ein Maß der „Güte“ des Katalysators darstellt¹⁾; $\kappa = 1$ bedeutet, daß der Katalysator ideal, $\kappa = 0$ dagegen, daß er beliebig unwirksam ist.

Durch diese beiden Grenzbedingungen ist nun das — in diesem Falle fast triviale — Diffusionsproblem bestimmt. Für die Diffusion der Komponente A von $x = 0$ nach $x = d$ hin gilt die Diffusionsgleichung:

$$D \cdot \operatorname{div} \operatorname{grad} c = 0, \quad (4)$$

wenn D die Diffusionskonstante von A im Medium B bedeutet. Im vorliegenden ebenen Fall haben wir dann einfach $d^2c/dx^2 = 0$, also einen linearen Abfall von c zwischen den Grenzwerten c_0 und $(1 - \kappa) c_0$, d. h.:

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{c_0 - (1 - \kappa) c_0}{h} = \frac{\kappa c_0}{h}. \quad (5)$$

Damit können wir sofort die pro Sekunde pro Flächeneinheit des Katalysators umgesetzte Menge angeben, denn diese ist natürlich gleich dem durch die Flächeneinheit hindurchtretenden Diffusionsstrom: $-D \cdot \operatorname{grad} c = -D \cdot dc/dx$, wir erhalten also für die Ausbeute, die wir S nennen wollen:

$$S = \kappa \frac{D}{h} c_0. \quad (6)$$

¹⁾ Wir kommen unten im Abschnitt III eingehender darauf zurück.

Diese Beziehung ließe sich durch Variation der Dicke h der Flüssigkeits-haut prüfen, und bei bekanntem D und bekannter Löslichkeit, welche c_0 festlegt, ließe sich die „Güte“ des Katalysators ermitteln.

II. In der flüssigen Phase verteilter Katalysator.

In Praxi wird man jedoch kaum mit der eben behandelten Anordnung I arbeiten, sondern man wird — schon um die Katalysatoroberfläche zu vergrößern — diesen in der flüssigen Phase selbst fein verteilen, etwa als kolloidale Lösung¹⁾. Wir haben dann die Anordnung der Fig. 2.

In der flüssigen Phase, die gegen die Gasphase wieder bei $x = 0$ durch eine ebene Grenzfläche abgegrenzt sein soll, befindet sich in regelloser Verteilung der Katalysator in Form von Kügelchen vom Radius r_0 ; der mittlere

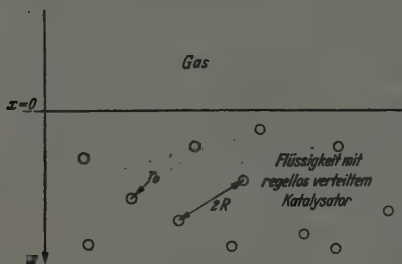


Fig. 2.

Abstand zwischen ihnen möge mit $2R$ bezeichnet werden. Dabei wollen wir den Katalysator so verdünnt annehmen, daß $r_0 \ll R$ ist. Für die Konzentration der Komponente A gilt dann wieder die Differentialgleichung (4) und die Randbedingungen lauten für den „idealen“ Katalysator, auf den wir uns zunächst beschränken wollen, $c = c_0$ bei $x = 0$ und $c = 0$ an den Katalysatoroberflächen und für sehr große x .

Approximative Behandlung des Diffusionsproblems. Da eine strenge Lösung des Problems wegen der komplizierten Randbedingungen aussichtslos erscheint, haben wir die Frage nach einem approximativen Verfahren

¹⁾ Bei den Hydrierungsversuchen benutzt man häufig platinirtes, möglichst feinkörniges BaSO_4 , das durch Schütteln in der flüssigen Phase gleichmäßig verteilt erhalten wird; nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Prof. Skita an den einen von uns (H. J.).

behandelt¹⁾. Aus c bilden wir einen geeigneten Mittelwert \bar{c} durch Integration über ein Volumenteil Ω ,

$$\bar{c} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} c \, d\Omega, \quad (7)$$

wobei Ω folgenden Bedingungen genügen soll:

1. Die begrenzende Oberfläche von Ω sei so gelegt, daß der Abstand zwischen jedem Punkt der Oberfläche und irgendeinem Katalysatorkügelchen groß gegen r_0 ist; 2. Ω soll so groß sein, daß eine größere Zahl von Katalysatorkügelchen in Ω enthalten ist, andererseits so klein, daß c auf der Oberfläche sich wenig ändert. Auf die simultane Erfüllbarkeit dieser Bedingungen wollen wir weiter unten eingehen. 3. Das Volumen der eingeschlossenen Kügelchen schließen wir aus, so daß die Integration nur über den Raum erstreckt wird, in dem c definiert ist; — wegen der Bedingung 1 und der bereits oben eingeführten Bedingung $r_0 \ll R$, die 1. überhaupt erst möglich macht — ist es dann gleichgültig, ob in $1/\Omega$ vor dem Integralzeichen von (7) das ganze Volumen oder das um die Kügelchen verminderte Volumen genommen wird. \bar{c} ist dann eine Funktion des Schwerpunktes von Ω , das wir im übrigen ganz beliebig wählen können, wenn es nur die Bedingungen 1 bis 3 erfüllt. Nunmehr bilden wir den entsprechenden Mittelwert von $\text{div grad } c$, den wir durch partielle Integration zweckmäßig umformen:

$$\overline{\text{div grad } c} = \frac{1}{\Omega} \int \text{div grad } c \, d\Omega = \frac{1}{\Omega} \cdot \oint_{\text{Oberflächen}} (\text{grad } c, \vec{d}\sigma), \quad (8)$$

worin $\vec{d}\sigma$ ein Flächenelement bedeutet. Zu integrieren ist über alle begrenzenden Flächen, d. h. über die äußere Begrenzung von Ω und über die Oberflächen der in Ω eingeschlossenen Kügelchen. Das erstere Integral, also über die Berandung, können wir, da wegen der Bedingungen 1 und 2 c und \bar{c} hier wenig verschieden sind, zurück umformen und als $\text{div grad } \bar{c}$ interpretieren. Wegen (4) können wir deshalb an Stelle von (8) schreiben:

$$\text{div grad } \bar{c} + \frac{1}{\Omega} \cdot \oint_{\text{Kugeloberflächen}} (\text{grad } c, \vec{d}\sigma) = 0. \quad (9)$$

Zur Bestimmung des letzten Integrals ist nun die Kenntnis von c in der Nähe der Kugeloberflächen erforderlich. Wir können, wegen $r_0 \ll R$, für die Umgebung dieses Kügelchens eine radialsymmetrische Lösung von (4) ansetzen, also $c = \text{const}/r + \text{konst}$, mit r = Abstand vom Mittelpunkt des Kügelchens; wobei wir die Bedingungen zu erfüllen haben: $c = 0$

¹⁾ Wegen verwandter Methoden vgl. W. Lenz, ZS. f. Phys. 56, 788, 1929; E. Fermi, Ric. Scient. VII_{II}, 13, 1936.

bei $r = r_0$ und $c \rightarrow \bar{c}$ für $r \gg r_0$. Dadurch sind beide Konstanten festgelegt, wir erhalten also für die Umgebung eines Kugelhens:

$$c = \bar{c} \left(1 - \frac{r_0}{r}\right), \quad (10)$$

und daraus durch Differentiation:

$$\frac{dc}{dr} = \frac{\bar{c} r_0}{r^2}. \quad (10a)$$

Das Oberflächenintegral über ein Kugelhchen ergibt dann:

$$\frac{1}{\Omega} \oint (\text{grad } c, \vec{do}) = - \frac{4\pi r_0 \bar{c}}{\Omega}, \quad (11)$$

wobei das negative Vorzeichen zu nehmen ist, weil das Oberflächenelement nach innen gerichtet ist. Summieren wir über alle in Ω enthaltenen Kugelhchen und bezeichnen mit N die Zahl der Kugelhchen in der Volumeneinheit, und multiplizieren schließlich (9) noch mit dem Diffusionskoeffizienten D , so ergibt sich:

$$D \cdot \text{div grad } \bar{c} - D \cdot N \cdot 4\pi r_0 \cdot \bar{c} = 0. \quad (12)$$

Für die gemittelte Dichteverteilung \bar{c} ergibt sich also eine Diffusionsgleichung mit einem Absorptionsglied; die mittlere Lebensdauer τ ist die reziproke Absorptionskonstante, also

$$\tau = \frac{1}{D \cdot N \cdot 4\pi r_0}. \quad (13)$$

Kehren wir nun zum Problem der Fig. 2 zurück, so können wir an der Grenzfläche Gas/Flüssigkeit für \bar{c} dieselben Grenzbedingungen wählen wie für c , d. h. $\bar{c} = c_0$ bei $x = 0$ und andererseits muß für große x auch \bar{c} ebenso wie c gegen Null gehen. Als Lösung von (12) ergibt sich deshalb die Verteilung der gemittelten Dichte:

$$\bar{c} = c_0 e^{-x/\lambda}, \quad (14)$$

worin λ die „Diffusionslänge“ angibt, die sich aus (12) bestimmt zu

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{4\pi N r_0}}. \quad (14a)$$

Weil wir bei $x = 0$ c und \bar{c} bzw. deren Gradienten einander gleichsetzen können, so erhalten wir schließlich für die „Ausbeute“ S den bei $x = 0$ aus der Gasphase in die Flüssigkeit hineintretenden Diffusionsstrom der Komponente A pro Einheit der Flüssigkeitsoberfläche, nach (14):

$$S = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = -D \left(\frac{d\bar{c}}{dx} \right)_{x=0} = \frac{D}{\lambda} c_0, \quad (15)$$

in enger Analogie zu (6), worin an die Stelle der Dicke der Flüssigkeitshaut h hier die Diffusionslänge λ getreten ist ($\kappa = 1$ gesetzt, idealer Katalysator).

Für die praktische Diskussion formt man den Ausdruck (14a) für λ zweckmäßig noch ein wenig um. Setzen wir ϱ für die Dichte des festen Katalysators und G für die Menge des Katalysators in der Volumeneinheit der flüssigen Phase, so gilt: $G = N \cdot 4 \pi/3 \cdot r_0^3 \cdot \varrho$ und damit ergibt sich aus (14a):

$$\lambda = \frac{r_0}{\sqrt[3]{3}} \sqrt{\frac{\varrho}{G}}. \quad (16)$$

G/ϱ mißt direkt die Raumfüllung durch den Katalysator, d. h. das Verhältnis des vom Katalysator eingenommenen Volumens zum Gesamtvolumen der flüssigen Phase.

Wir wollen an dieser Stelle eine kurze Erörterung der oben eingeführte Bedingungen 1 bis 3, unter denen das gegebene Näherungsverfahren sinnvoll ist, einschalten. Die wichtigste Voraussetzung, an deren Erfülltsein die Bedingungen 1 und 3 geknüpft ist, ist $r_0 \ll R$. Nun ergibt sich eine Abschätzung des mittleren Abstandes $2R$ zwischen zwei Kügelchen, wenn wir eine gleichmäßige Verteilung annehmen. Mit der obengenannten Bedeutung von ϱ und G erhalten wir dann: $r_0^3 \varrho = R^3 G$,

$$\frac{r_0}{R} = \sqrt[3]{\frac{G}{\varrho}} \ll 1. \quad (17)$$

Die Bedingung 2 ist erfüllt, wenn die Diffusionslänge λ groß gegen den mittleren Abstand $2R$ ist. Aus (16) und (17) ergibt sich

$$\frac{2R}{\lambda} = 2 \sqrt[3]{3} \sqrt[6]{\frac{G}{\varrho}} \ll 1. \quad (18)$$

Diese Bedingung ist schärfer als (17). Natürlich braucht man das Zeichen \ll nicht gar so streng nehmen, etwa bei $2R/\lambda = 1/2$ ist die Näherung durchaus noch sinnvoll. Wir erhalten deshalb als größte Raumerfüllung G/ϱ durch den Katalysator, für die unsere Entwicklungen noch gültig sind,

$$\frac{G}{\varrho} \leq \frac{1}{4^6 3^3} \sim 10^{-6}. \quad (19)$$

Für noch dichtere Katalysatorverteilungen wird die strenge Behandlung äußerst verwickelt.

III. Behandlung nichtidealer Katalysatoren, Diskussion der Gleichungen (14) bis (16).

Die Formeln (15) und (14) gelten, ebenso wie ihre Herleitung ab Gleichung (10) nur für den Fall, wo die Dichte in der unmittelbaren Umgebung des Katalysators praktisch auf Null absinkt, d. h. wenn der Katalysator ideal wirksam ist.

Anderenfalls muß im Einzelfall entschieden werden, ob (15) in etwas modifizierter Form angewendet werden kann. Das ist dann möglich, wenn

der Umsatz am Katalysator zwar nicht beliebig schnell erfolgt, aber doch proportional zur Dichte des in der flüssigen Phase gelösten Gases. Dann können wir annehmen, ebenso wie wir es oben im Abschnitt I schon schematisch getan haben, daß die Gaskichte unmittelbar an der Katalysatoroberfläche, also bei $r = r_0$, auf einen festen Bruchteil derjenigen Dichte absinkt, die in dem vom Katalysator weiter entfernten Stellen, also bei $R > r \gg r_0$ herrscht.

Wir erhalten dann als Randbedingung $c(r_0) = (1 - \kappa) \bar{c}$, wo $(1 - \kappa)$ den festen Bruchteil angeben soll; κ mißt dann wieder die „Güte“ des Katalysators. An Stelle von (10) müssen wir dann setzen $c = \bar{c} (1 - \kappa r_0/r)$ und demgemäß tritt auch im zweiten Glied der Gleichung (12) und im Nenner von (13) der Faktor κ hinzu. Aus (14) wird dann $\bar{c} = c_0 \exp(-\sqrt{\kappa} \cdot x/\lambda)$, wenn wir für λ die Bedeutung (14a) bzw. (16) beibehalten, und ebenso erhalten wir für die Ausbeute an Stelle von (15)

$$S = \sqrt{\kappa} \frac{D}{\lambda} c_0. \quad (20)$$

Daraus folgt, daß die „Güte“ κ des Katalysators nur mit der Wurzel in die Ausbeute eingeht, letztere also mit abnehmender Katalysatorgüte verhältnismäßig langsam abfällt, während κ im Falle I linear eingeht, vgl. Gleichung (6).

Falls die zu Beginn dieses Abschnitts gemachte Voraussetzung *nicht* erfüllt ist, wie z. B. bei Katalysatoren, in denen die Oberflächen infolge Adsorption immer stark beladen sind, und zwar weitgehend unabhängig von der Gaskonzentration in der flüssigen Phase, dann spielen natürlich die Diffusionsprozesse eine wesentlich untergeordnete Rolle, die Dichteverteilung und der Diffusionsstrom werden dann vielmehr erst durch die Reaktionsgeschwindigkeit am Katalysator geregelt. Die quantitative Behandlung des Prozesses wird dann wesentlich verwickelter.

Ob der Katalysator die erstgenannten oder letztgenannten Eigenschaften zeigt, läßt sich leicht prüfen, da man im ersten Fall aus (15) sowohl wie aus (20) mit Rücksicht auf (16) erkennt, daß die Ausbeute proportional mit der Wurzel der angewendeten Katalysatormenge ansteigt. Letzteres ist beachtlich, weil man in diesem Falle zu beträchtlichen Verdünnungen gehen kann, ohne allzuviel an Ausbeute zu verlieren.

Ferner erkennt man aus (15) und (16) unmittelbar, daß es günstig ist, *cet. par.* ein möglichst feinkörniges Kolloid zu nehmen, da bei fester Katalysatormenge G die Wirksamkeit dem Radius r_0 umgekehrt proportional ist.

Die Tiefe unter der Feuchtigkeitsoberfläche, bis zu der das Gas herunterdringt, bevor es zum größten Teil abreagiert ist, nach (14) der Größenordnung

nach durch λ , bzw. beim nicht idealen Katalysator durch λ/\sqrt{z} gegeben. Bei einer Korngröße $r_0 = 10^{-6}$ cm, die leicht erreichbar ist, und einer Raumerfüllung $G/\rho = 10^{-6}$ ergibt sich λ zu nur $10^{-3}/\sqrt{3}$ cm. Daraus erkennt man, daß ein Sedimentieren des Katalysators peinlichst vermieden werden muß.

Wieweit der Katalysator „ideal“ ist, d. h. ob die Ausbeute durch (15) oder durch (20) mit von 1 merklich verschiedenem z bestimmt ist, erkennt man aus der Temperaturunabhängigkeit der Ausbeute. Denn während z stark temperaturabhängig sein wird, bestimmt sich die Temperaturabhängigkeit der Ausbeute nach (15) lediglich aus den meist relativ schwachen Temperaturabhängigkeiten von D und der Gaslöslichkeit, welche c_0 bestimmt; wobei sich zumeist noch D und c_0 im entgegengesetzten Sinne ändern.

Beachtlich erscheint uns die Tatsache, daß der Katalysator „ideal“ sein ($z \sim 1$), d. h. die Ausbeute praktisch temperaturabhängig werden kann, selbst dann, wenn der chemische Elementarprozeß noch eine mäßige Aktivierungswärme besitzt, die ein kleines Vielfaches von kT betragen könnte, wie eine molekulartheoretische Betrachtung des Problems zeigt. Falls nämlich das abzureagierende Molekül auf die Oberfläche des kolloidalen Katalysators trifft, so kann es entweder durch eine vorübergehende Adsorption solange festgehalten werden, bis es abreagiert hat. Aber auch wenn gar keine Adsorption auftritt, liegt es in der Natur der Diffusion in der Flüssigkeit, daß das Molekül, wenn es nur einmal an die Oberfläche des Katalysators gelangt ist, diese im Mittel viele Male anstoßen muß, ehe es sich wieder entfernen kann. Dieses Moment wird durch die Tatsache noch verstärkt, daß die Oberfläche des Katalysarteilchens realiter nicht kugelförmig sein wird, wie in der Rechnung angenommen, sondern sehr unregelmäßig, was bei gegebenem Kolloidteilchengewicht die Anzahl der Stöße, die ein Molekül im Mittel machen muß, ehe es den Katalysator wieder verlassen kann, nochmals vergrößert. Ist diese Stoßzahl größer als die Stoßausbeutenverminderung infolge des Boltzmann-Faktors, so wird die Aktivierungswärme der Reaktion nicht „in Erscheinung treten“. Wenn jedoch die Häufigkeit der Stöße nicht dazu ausreicht, daß ein Molekül, das einmal an die Oberfläche kommt, auch abreagiert, so wird sich trotzdem immer eine scheinbare Verminderung der Aktivierungswärme ergeben.

Hamburg, Institut f. physikal. Chemie der Universität und
Hannover, Seminar für theoret. Physik der T. H., September 1941.

(Mitteilung aus dem Laboratorium Manfred von Ardenne, Lichterfelde-Ost.)

Über Wirkungsquerschnitte einiger Elemente für thermische Neutronen.

Von Fritz G. Houtermans.

(Eingegangen am 30. September 1941.)

An einem Fermi-Amaldischen Paraffinblock¹⁾ wurde nach deren Methode die Aktivierung durch thermische Neutronen unter Berücksichtigung der üblichen Korrekturen für schrägen Einfall der Neutronen, Absorption der β -Strahlen im Detektor und Zählerwand unter Benutzung von Mn als Standard ¹⁾ ($\sigma_s = 9,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$) gemessen und dadurch der Einfangquerschnitt für eine Anzahl von Elementen bzw. dessen obere Grenze bestimmt. Als Detektoren wurden nach Möglichkeit Bleche verwandt, Mangan und Dysprosium in Form von Oxyd, Brom und Jod in Form von Bleibromid- bzw. Jodid-Schichten, die mit Zapon- oder Glyptalack in großer Verdünnung hergestellt waren. Alle Detektoren konnten als dünn für C-Neutronen betrachtet werden. Die Korrektur für den Effekt der Resonanz- und schnellen Neutronen wurde in üblicher Weise durch eine 0,56 g/cm² dicke Cd-Schicht vorgenommen. Die Absorptionskorrektur für die Elektronen wurde durch Interpolation unter Benutzung der Feather-schen Formel, soweit keine Absorptionsmessungen vorlagen, aus den anderweitig gemessenen oberen Grenzen der β -Spektren interpoliert. Die Einfangquerschnitte sind in der folgenden Tabelle 1 gegeben. Darin ist mit $\bar{\sigma}_s$ der Einfangquerschnitt pro Atom des Elementes für Anregung der in Spalte 3 angegebenen Aktivität gegeben, während σ_s den Querschnitt pro Atom des absorbierenden Isotops bedeutet.

Die Werte sind meist etwas kleiner als die von Lapointe und Rasetti²⁾ angegebenen, soweit sie von diesen gemessen wurden. Für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit danke ich Baron Manfred von Ardenne.

¹⁾ E. Amaldi u. E. Fermi, Phys. Rev. 50, 899, 1936. — ²⁾ C. Lapointe u. F. Rasetti, ebenda 58, 554, 869, 1940.

Tabelle 1.

Element	T	Absorbierendes Isotop	$\bar{\sigma}_e \cdot 10^{24} \text{ cm}^2$	$\sigma_e \cdot 10^{24} \text{ cm}^2$
25 Mn	2,6 h	55	9,4	9,4
29 Cu	12,8 h	63	$1,0 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,5$
29 Cu	5 min	65	$0,5 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,6$
35 Br	18 min	79	$2,1 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,2$
45 Rh	44 sec	103	137 ± 7	137 ± 7
46 Pd	13 h	108	$6,2 \pm 0,5$	23 ± 2
47 Ag	2,3 min	107	$16,8 \pm 0,5$	$31,9 \pm 1$
47 Ag	22 sec	109	41 ± 2	87 ± 4
49 In	54 min	115	121 ± 10	127 ± 10
53 J	25 min	127	$7,1 \pm 1$	$7,1 \pm 1$
66 Dy	150 min	164	272 ± 28	970 ± 100
73 Ta	98 d	181	5 ± 2	5 ± 2
74 W	24 h	186	$12 \pm 1,3$	41 ± 4
79 Au	2,7 d	197	89 ± 9	89 ± 9
83 Bi	5 d	209	$< 0,3 \pm 0,2$	$< 0,3 \pm 0,2$

Berlin-Lichterfelde, September 1941.

Über eine Symmetrieeigenschaft der Wellentheorie der Materie.

Von F. Hund in Leipzig.

(Eingegangen am 15. September 1941.)

Eine (an Kaluza und Klein anschließende) fünfdimensionale Schreibweise erlaubt eine einfache Fassung der Grundgleichungen und der Ausdrücke für die Dichten von Energie, Impuls, elektrischer Ladung und elektrischem Strom beim skalaren, vektoriellen und spinoriellen Materiefeld.

1. Einleitung.

Die Form der Wellengleichung der Materie, in der „skalaren“ Theorie ohne Elektromagnetismus

$$-\frac{1}{c^2}\ddot{\psi} + \Delta\psi - \kappa^2\psi = 0$$

lautend, verlockt dazu, das Glied mit κ^2 als zweite Ableitung nach einer fünften Koordinate aufzufassen. Schreibt man statt dieser Wellengleichung Gleichungen erster Ordnung

$$\begin{aligned}\text{grad } \psi + \kappa \mathfrak{F} &= 0, \\ -\frac{1}{c}\dot{\psi} + \kappa f &= 0, \\ \frac{1}{c}\dot{f} + \text{div } \mathfrak{F} + \kappa\psi &= 0,\end{aligned}$$

was für den Vergleich mit der „vektoriellen“ und „spinoriellen“ (= Dirac-schen) Wellentheorie nützlich ist, so spielt nicht ψ die Rolle eines Potentials und f, \mathfrak{F} die Rolle einer Feldgröße; vielmehr erscheinen f, \mathfrak{F}, ψ gleichgeordnet als Teile einer fünfkompontigen Feldgröße.

Die fünfdimensionale Schreibweise der Theorie der Materiewelle wurde bisher dazu benutzt, um Gravitation, Elektromagnetismus und Materie in einer einheitlichen Theorie zu fassen¹⁾. Die Umständlichkeiten jedoch, die

¹⁾ Das Schema:

Elektromagnetisches Feld hängt an Ladung und Strom,
Gravitationsfeld hängt am Energie-Impuls-Tensor,

veranlaßte Th. Kaluza (Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1921, S. 966) zu einer einheitlichen Darstellung beider Felder durch Zufügung einer fünften Koordinate zu den Raum-Zeit-Koordinaten. Die Feldgleichungen sind bei ihm die fünfdimensionale Übertragung der Gravitationsgleichungen von Einstein; die

nun einmal der Verknüpfung von Gravitation und Metrik anhaften, lassen die schöne Symmetrie zurücktreten, zu der die Einführung der fünften Koordinate führt. Hier soll darum ohne Gravitationsfeld¹⁾ und im allgemeinen auch ohne elektromagnetisches Feld untersucht werden, *wieweit die Gleichstellung des κ -Gliedes eine durchgehende Eigenschaft der Wellentheorie der Materie ist* und zur Ordnung verwickelter Beziehungen auch in der vektoriellen und spinoriellen Wellentheorie²⁾ dienen kann.

Die kürzlich von C. Møller³⁾ gegebene fünfdimensionale Fassung der Theorie des Mesons ist von der hier gegebenen verschieden.

2. Begriffsbildung.

Wir betrachten eine klassische anschauliche Wellentheorie der Materie, zunächst für Materie ohne Spin. Solange das Wirkungsquant (und der Spin) vernachlässigt werden kann, stellt sie die Wirklichkeit dar; sie ist z. B. anwendbar auf die Bewegung von Materiebündeln, auf das Durchdringen von Potentialschwellen (Tunneleffekt), auf allgemeine Merkmale der chemischen Kraft und einige Erscheinungen der Materieerzeugung in starken elektrischen Feldern.

Die Wellengleichung

$$-\frac{1}{c^2} \ddot{\psi} + \Delta \psi - \kappa^2 \psi = 0$$

erhält die einfache fünfdimensionale Form

$$\frac{\partial}{\partial x^u} \frac{\partial}{\partial x_u} \psi = 0,$$

Dichten von Energie, Impuls, elektrischer Ladung und elektrischem Strom werden zu einem symmetrischen Tensor (zweiter Stufe) zusammengefaßt. Die physikalisch beobachtbaren Größen hängen nicht von der fünften Koordinate ab. In einer klassischen Kontinuumstheorie der Materie ist die elektrische Ladungsdichte durch die Geschwindigkeit der Materie in der fünften Richtung bestimmt. — O. Klein erkannte (ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926; **46**, 188, 1927) den Vorteil dieser Schreibweise für eine Wellentheorie der Materie und zeigte insbesondere, daß in der klassischen skalaren Wellentheorie die Ausdrücke von Energie, Impuls, Ladung und Strom gerade in der Weise zusammenhängen, daß sie einen symmetrischen Tensor bilden.

¹⁾ Wir kennen ja auch noch keine experimentelle Erscheinung, bei der Gravitation und Elektromagnetismus wesentlich verknüpft sind. Die dimensionslose Konstante Gm^2/e^2 aus Gravitationskonstante, Elektronenmasse und Elementarladung hat auch den Wert $2,4 \cdot 10^{-41}$. — ²⁾ Einordnung der Dirac-Gleichung in die fünfdimensionale Theorie von Gravitation und Magnetismus bei W. Pauli u. J. Solomon, Journ. de phys. (7) **3**, 452, 582, 1932. — ³⁾ C. Møller, Danske Vid. Selsk. math.-phys. Medd. **18**, Nr. 6, 1941.

wenn man $\nabla_5 \nabla^5 = -\kappa^2$ verabredet, also etwa $\nabla_5 = -\nabla^5 = \kappa$ oder $\nabla_5 = \nabla^5 = i\kappa$ setzt. Im ersten Fall ist die fünfte Koordinate zeitartig, im zweiten Fall raumartig. Um mit den beiden üblichen Bezeichnungen

$$(x^0 = ct, x^1, x^2, x^3) = (ct, x, y, z),$$

$$(x_1, x_2, x_3, x_4) = (x, y, z, ict)$$

nicht in Widerstreit zu kommen, geben wir der fünften Koordinate die Nummer 5, unabhängig davon, ob wir sie neben 0, 1, 2, 3 oder neben 1, 2, 3, 4 betrachten. Die Dispersionsgleichung

$$\frac{\omega^2}{c^2} - \mathfrak{k}^2 - \kappa^2 = 0$$

für die ebene Welle legt es nahe, ω/c , \mathfrak{k} , κ (oder $i\kappa$) zu einem Fünfervektor, bestehend aus Frequenz, Wellenzahlvektor, „Materialität“ zusammenzufassen; die naheliegende Schreibweise

$$\psi \sim e^{-i\omega t + i\mathfrak{k}x + i\kappa w}$$

bedeutet $\nabla_5 = \nabla^5 = i\kappa$ und raumartiges w . Soll schließlich die Lagrange-Dichte

$$L = f^* f - \mathfrak{F}^* \mathfrak{F} - \psi^* \psi,$$

wo

$$\text{grad } \psi = -\kappa \mathfrak{F}$$

$$\frac{1}{c} \dot{\psi} = \kappa f$$

ist, eine Invariante sein, so muß die fünfte Koordinate notwendig raumartig sein ($L = -F_\mu^* F^\mu$). Wir führen also ein

$$(ct, x, y, z, w) = (x^0, x^1, x^2, x^3, x^5);$$

die Wellenfunktion soll den Faktor $e^{i\kappa w}$ mit reellem w enthalten; es ist $\nabla_5 \psi = i\kappa \psi$, $\nabla_5 \psi^* = -i\kappa \psi^*$. Die Größe $\psi^* \psi$ hängt nicht von w ab.

Zeitartiges w und dementsprechend $\psi \sim e^{i\kappa w}$ würde dazu führen, daß $\psi^* \psi$ und ähnliche Bildungen von w abhängen. Das übliche Variationschema mit einer reellen Langrange-Funktion und Festhalten der zu variierenden Größen am Rande des Bereiches ließe sich dann nicht durchführen.

3. Skalare Wellentheorie.

Die Grundgleichungen dieser Theorie ohne Elektromagnetismus

$$\text{grad } \psi + \kappa \mathfrak{F} = 0,$$

$$-\frac{1}{c} \dot{\psi} + \kappa f = 0,$$

$$\frac{1}{c} \dot{f} + \text{div } \mathfrak{F} + \kappa \psi = 0$$

sind jetzt gleichbedeutend mit

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x^\mu} F_\nu - \frac{\partial}{\partial x^\nu} F_\mu &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial x^\mu} F^\mu &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

(über gleiche Indizes soll summiert werden). F^μ ist ein Fünfervektor mit den Komponenten $f, \mathfrak{F}, -i\psi$. Der antisymmetrische Tensor $\frac{\partial}{\partial x^\mu} F_\nu - \frac{\partial}{\partial x^\nu} F_\mu$ faßt die Ausdrücke

0	$\frac{1}{c} \mathfrak{F} + \text{grad } f$	$i \left(-\frac{1}{c} \dot{\psi} + \kappa f \right)$
$-\frac{1}{c} \mathfrak{F} - \text{grad } f$	$\text{rot } \mathfrak{F}$	$-i (\text{grad } \psi + \kappa \mathfrak{F})$
$-i \left(-\frac{1}{c} \dot{\psi} + \kappa f \right)$	$i (\text{grad } \psi + \kappa \mathfrak{F})$	0

zusammen. Die Gleichungen der skalaren Materiewelle ohne Elektromagnetismus sind die fünfdimensionale Übertragung der Gleichungen der Vakuum-Elektrostatik ohne Ladungen ($\text{rot } \mathfrak{E} = 0, \text{div } \mathfrak{E} = 0$), aber mit komplexer Feldgröße. Die Übertragung der Elektrostatik mit Ladung gibt ein vereinfachtes Modell der Theorie der Kernkräfte [nämlich eine frühere Yukawa'sche Fassung¹⁾].

Bei Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes, das auf die Materie wirkt, darf man nicht etwa in den Gleichungen (1) die Operatoren $\frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ durch $\frac{\partial}{\partial t} + i\eta V, \frac{\partial}{\partial x} - i\eta \mathfrak{U}_x \dots$ ersetzen. Das führte zu teilweise falschen Gleichungen. Eine einfache Form der Grundgleichungen gibt es jetzt nicht, was mit der Analogie des elektromagnetischen Feldes mit dem Gravitationsfeld zusammenhängt.

Die bekannten Erhaltungssätze der Wellentheorie der Materie (ohne Elektromagnetismus) stellen auch die fünfdimensionale Übertragung des Erhaltungssatzes der Elektrostatik für den Tensor

$$T_\mu^\nu \sim \mathfrak{E}_\mu \mathfrak{E}^\nu - \frac{1}{2} \delta_\mu^\nu \mathfrak{E}_\lambda \mathfrak{E}^\lambda$$

dar. Setzen wir nämlich

$$2T_\mu^\nu \sim F_\mu^* F^\nu + F_\mu F^{\nu*} - \delta_\mu^\nu F_\lambda^* F^\lambda, \quad (2)$$

so ist $T^{\mu\nu}$ ein symmetrischer Tensor, für den

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} T^{\mu\nu} = 0 \quad (3)$$

¹⁾ H. Yukawa u. Sh. Sakata, Proc. phys.-math. Soc. Japan 19, 1084, 1937.

ist $\left(\frac{\partial}{\partial x^5}\right)$ gibt Null). Durch f, \mathfrak{F}, ψ ausgedrückt, lauten die Tensorkomponenten

$$2T^{\mu\nu} \sim \begin{array}{|c|c|c|} \hline f^* f + \mathfrak{F}^* \mathfrak{F} + \psi^* \psi & f^* \mathfrak{F} + f \mathfrak{F}^* & i(\psi^* f - \psi f^*) \\ \hline f^* \mathfrak{F} + f \mathfrak{F}^* & \mathfrak{F}_x^* \mathfrak{F}_y + \mathfrak{F}_x \mathfrak{F}_y^* + \delta_{xy}(f^* f - \mathfrak{F}^* \mathfrak{F} - \psi^* \psi) & i(\psi^* \mathfrak{F} - \psi \mathfrak{F}^*) \\ \hline i(\psi^* f - \psi f^*) & i(\psi^* \mathfrak{F} - \psi \mathfrak{F}^*) & f^* f - \mathfrak{F}^* \mathfrak{F} + \psi^* \psi \\ \hline \end{array}$$

Der Tensor faßt die bekannten Ausdrücke für Energie und Impuls, elektrische Ladung und elektrischen Strom zusammen, und der Erhaltungssatz (3) faßt die Erhaltungssätze dieser Größen zu einem zusammen.

Der Bau des $T^{\mu\nu}$ -Tensors zeigt uns zugleich eine Schwierigkeit, die der Ausdehnung unserer Symmetrie zu einer für alle Arten Materie gleichzeitig gültigen Invarianzforderung entgegensteht. Bis auf einen gemeinsamen Faktor ist der $T^{\mu\nu}$ -Tensor

u	$g c$	$\frac{\kappa}{\eta} \varrho$
$g c$	$S^{\mu\nu}$	$\frac{\kappa s}{\eta c}$
$\frac{\kappa}{\eta} \varrho$	$\frac{\kappa s}{\eta c}$..

wo u die Energiedichte, g die Impulsdichte, $S^{\mu\nu}$ der Spannungstensor, ϱ die Dichte der elektrischen Ladung, s die Dichte des elektrischen Stromes und η eine Konstante ist, die bei Einführung der elektromagnetischen Potentiale in die Wellengleichung (z. B. in $\frac{\partial}{\partial x} - i\eta \mathfrak{U}_x$) auftritt und auch $\frac{e}{\hbar c}$ geschrieben wird. Da $\frac{\kappa}{\eta} = \frac{mc^2}{e}$ für verschiedene elementäre Materie verschiedene Werte hat, läßt sich die Forderung der „Fünfersymmetrie“ bei Verknüpfung verschiedener Materiearten, z. B. in der Theorie der Kernkräfte, mindestens nicht einfach durchführen.

4. Vektorielle Wellentheorie.

Die Grundgleichungen dieser Theorie ohne Elektromagnetismus

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{U}} + \text{grad } u + \kappa \mathfrak{F} &= 0 \\ -\text{rot } \mathfrak{U} + \kappa \mathfrak{G} &= 0 \\ -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{F}} + \text{rot } \mathfrak{G} + \kappa \mathfrak{U} &= 0 \\ \text{div } \mathfrak{F} + \kappa u &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

sind nun die *fünfdimensionale Übertragung der Magnetostatik ohne Strom* ($\text{rot } \mathfrak{B} = 0, \text{div } \mathfrak{B} = 0$). Die vierdimensionale Übertragung gibt bekanntlich die Maxwellschen Gleichungen im Vakuum ohne Strom und Ladung, und die *fünfdimensionale Übertragung*

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x^\lambda} G_{\mu\nu} + \frac{\partial}{\partial x^\mu} G_{\nu\lambda} + \frac{\partial}{\partial x^\nu} G_{\lambda\mu} &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial x^\mu} G^{\mu\nu} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

gibt gerade die Gleichungen (4), wenn man den schiefsymmetrischen Tensor folgendermaßen einführt:

$$G^{\mu\nu} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 0 & \mathfrak{F} & -i u \\ \hline -\mathfrak{F} & \mathfrak{G} & -i \mathfrak{U} \\ \hline i u & i \mathfrak{U} & 0 \\ \hline \end{array}$$

Ein Erhaltungssatz gilt für den Tensor

$$2 T_\mu^\nu \sim G_{\mu\lambda}^* G^{\nu\lambda} + G_{\mu\lambda} G^{\nu\lambda*} - \frac{1}{2} \delta_\mu^\nu G_{\alpha\lambda}^* G^{\alpha\lambda}, \quad (6)$$

durch \mathfrak{F} , \mathfrak{G} , u , \mathfrak{U} ausgedrückt, folgt er hier. Er faßt die Ausdrücke für Energie und Impuls, Ladung und Strom¹⁾ der vektoriellen Wellentheorie zusammen.

$\mathfrak{F}^* \mathfrak{F} + \mathfrak{G}^* \mathfrak{G} +$ $+ u^* u + \mathfrak{U}^* \mathfrak{U}$	$[\mathfrak{F}^*, \mathfrak{G}] + [\mathfrak{F}, \mathfrak{G}^*] +$ $+ u^* \mathfrak{U} + u \mathfrak{U}^*$	$-i (\mathfrak{U}^* \mathfrak{F} - \mathfrak{U} \mathfrak{F}^*)$
$2 T^{\mu\nu} \sim [\mathfrak{F}^*, \mathfrak{G}] + [\mathfrak{F}, \mathfrak{G}^*] +$ $+ u^* \mathfrak{U} + u \mathfrak{U}^*$	$-\mathfrak{F}_x^* \mathfrak{F}_y - \mathfrak{F}_x \mathfrak{F}_y^* - \mathfrak{G}_x^* \mathfrak{G}_y -$ $-\mathfrak{G}_x \mathfrak{G}_y^* + \mathfrak{U}_x^* \mathfrak{U}_y + \mathfrak{U}_x \mathfrak{U}_y^* +$ $+ \delta_{xy} (\mathfrak{F}^* \mathfrak{F} - \mathfrak{G}^* \mathfrak{G} +$ $+ u^* u - \mathfrak{U}^* \mathfrak{U})$	$-i (u^* \mathfrak{F} - u \mathfrak{F}^* +$ $+ [\mathfrak{U}^*, \mathfrak{G}] - [\mathfrak{U}, \mathfrak{G}^*])$
$-i (\mathfrak{U}^* \mathfrak{F} - \mathfrak{U} \mathfrak{F}^*)$	$-i (u^* \mathfrak{F} - u \mathfrak{F}^* +$ $+ [\mathfrak{U}^*, \mathfrak{G}] - [\mathfrak{U}, \mathfrak{G}^*])$	$\mathfrak{F}^* \mathfrak{F} - \mathfrak{G}^* \mathfrak{G} -$ $- u^* u + \mathfrak{U}^* \mathfrak{U}$

Die Übertragung der Magnetostatik mit Strom ($\text{div } \mathfrak{B} = 0, \text{rot } \mathfrak{B} = s + + \text{rot } \mathfrak{M}$) ins Vierdimensionale gibt die Maxwellschen Gleichungen und die Übertragung ins Fünfdimensionale die Gleichungen der Yukawaschen Theorie der Kernkräfte²⁾, natürlich ohne daß dabei die rechten Seiten durch die Eigenschaften der Kernteilchen ausgedrückt sind.

¹⁾ Sie stehen bei N. Kemmer, Proc. Roy. Soc. London (A) **166**, 127, 1938.

— ²⁾ H. Yukawa, S. Sakata u. M. Taketani, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **20**, 319, 1938.

5. Spinorielle (Diracsche) Wellentheorie.

Hier muß der Ausdruck klassisch-anschauliche Wellentheorie der Materie in etwas eingeschränkterem Sinne gebraucht werden als bei der skalaren oder vektoriellen Theorie, da das Wellenfeld mit ψ -Spinoren eine indefinite Energiedichte hat und darum nicht als Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$ der Wirklichkeit angesehen werden kann. Vielmehr müssen die Lösungen der Diracschen Gleichung im Sinne der Löchertheorie gedeutet werden, wenn man nicht Wellenquantelung machen will.

Um für die Diracsche Wellengleichung außer den beiden gebräuchlichen Formen (α - und γ -Form) auch die Fünferschreibweise zu erhalten, zerlegen wir die Wellengleichung zweiter Ordnung

$$\left(-\frac{\partial^2}{c^2 \partial t^2} + \Delta - \kappa^2\right) \psi = 0$$

auf drei Weisen:

$$\begin{aligned} & \left(\beta_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \beta_5 i\kappa\right) \left(\beta_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \beta_5 i\kappa\right) \psi = 0, \quad \mu = 1, 2, 3, 4, \\ & \left(-\frac{\partial}{c \partial t} + \alpha^u \frac{\partial}{\partial x^u} + \alpha^5 i\kappa\right) \left(\frac{\partial}{c \partial t} + \alpha^u \frac{\partial}{\partial x^u} + \alpha^5 i\kappa\right) \psi = 0, \quad \mu = 1, 2, 3, \\ & \left(\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} - \kappa\right) \left(\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \kappa\right) \psi = 0, \quad \mu = 1, 2, 3, 4. \end{aligned}$$

Dazu ist notwendig

$$\beta_\mu \beta_\nu + \beta_\nu \beta_\mu = 2 \delta_{\mu\nu}.$$

Es gibt bekanntlich Lösungen dieser Bedingungen mit fünf hermiteschen vierreihigen β -Matrizen. Nach Weglassung des ersten Faktors erhalten wir aus den drei gegebenen Zerlegungen drei Formen der Dirac-Gleichung

$$\left(\beta_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \beta_5 i\kappa\right) \psi = 0, \quad \mu = 1, 2, 3, 4, \quad (7)$$

$$\left(\alpha^u \frac{\partial}{\partial x^u} + \alpha^5 i\kappa\right) \psi = 0, \quad \mu = 0, 1, 2, 3, \quad \alpha^0 = 1, \quad (8)$$

$$\left(\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \kappa\right) \psi = 0, \quad \mu = 1, 2, 3, 4. \quad (9)$$

Hermiteische β vorausgesetzt, kann man mit den Beziehungen

$$\alpha^u = i\beta_4 \beta_\mu \quad \mu = 1, 2, 3, 5$$

$$\alpha^0 = 1$$

und

$$\gamma_\mu = -i\beta_5 \beta_\mu \quad \mu = 1, 2, 3, 4$$

aus der ersten Form die beiden anderen mit hermiteschen α und γ erhalten; es ist dann auch

$$\alpha^\mu = i\gamma_4 \gamma_\mu \quad \mu = 1, 2, 3$$

$$\alpha^5 = \gamma_4.$$

Die Form (9) deutet einen Zusammenhang der γ_μ mit den Komponenten eines Vierervektors an. In der Tat gilt folgendes¹⁾: Einer Lorentz-Transformation der Koordinaten ($\mu, \nu = 1, 2, 3, 4$)

$$x'_\mu = a_{\mu\nu} x_\nu \quad a_{\mu\rho} a_{\mu\sigma} = a_{\rho\nu} a_{\sigma\nu} = \delta_{\rho\sigma},$$

bei der wir die Zeitumkehr ausschließen wollen, entspricht eine Transformation des Spinors

$$\begin{aligned}\psi' &= S\psi. \\ \psi^{*\prime} &= \psi^* S^*.\end{aligned}$$

Dabei bleibt die Größe $\psi^* \gamma_4 \psi$ invariant, indem

$$S^* \gamma_4 = \gamma_4 S^{-1} \quad (10)$$

ist. Ferner transformieren sich die Größen $\psi^* \gamma_4 \gamma_\mu \psi = s_\mu$ wie die Komponenten eines Vierervektors

$$s'_\mu = a_{\mu\nu} s_\nu,$$

indem

$$S^{-1} \gamma_\mu S = a_{\mu\nu} \gamma_\nu \quad (11)$$

ist. Dies sorgt dafür, daß auch die Dirac-Gleichungen

$$\begin{aligned}\gamma_\mu \frac{\partial \psi}{\partial x_\mu} + \kappa \psi &= 0, \\ \frac{\partial \psi^*}{\partial x_\mu} \gamma_\mu + \kappa \psi^* \gamma_4 &= 0\end{aligned}$$

erhalten bleiben. Die letzte Gleichung ist dabei eine bequemere Schreibweise für

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial x_\mu} \gamma_\mu + \kappa \psi^* = 0.$$

Die Größe $N = i \psi^* \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \psi$ ist gegenüber Lorentz-Transformationen ohne Spiegelung invariant, sie wechselt aber das Vorzeichen bei Spiegelung der räumlichen Koordinaten am Nullpunkt ($x_1, x_2, x_3 \rightarrow -x_1, -x_2, -x_3$); sie ist also ein Pseudoskalar²⁾. Einfügung von γ_μ in $\psi^* \dots \psi$ erhöht die Stufe des Tensors um 1.

¹⁾ W. Pauli, Handb. d. Physik 24/1 (2. Aufl.), S. 221. — ²⁾ Mit den besonderen β -Matrizen $e_1 \sigma_1, e_1 \sigma_2, e_1 \sigma_3, e_2, -e_3$, wo die e und σ die von Dirac eingeführten Matrizen sein sollen, also den β -Matrizen (Nullen weggelassen):

$$\begin{pmatrix} & 1 \\ & 1 \\ 1 & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & -i \\ & i \\ -i & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & 1 \\ & -1 \\ 1 & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & -i \\ & -i \\ i & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \\ & & & 1 \end{pmatrix},$$

Wir brauchen nachher die Transformationen der β_μ . Aus

$$\gamma_\mu = -i\beta_5\beta_\mu \quad (\mu = 1, 2, 3, 4)$$

und der Festsetzung

$$\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\beta_5 = 1$$

(es wäre auch -1 möglich) folgen

$$\beta_\mu = i\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4\gamma_\mu \quad (\mu = 1, 2, 3, 4)$$

$$\beta_5 = \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4.$$

Die Umrechnung der Transformationsformeln (10) und (11) liefert so

$$|a_{\mu\nu}|S^{-1}\beta_\mu S = a_{\mu\nu}\beta_\nu, \quad (12)$$

$$|a_{\mu\nu}|S^{-1}\beta_5 S = \beta_5, \quad (13)$$

$$|a_{\mu\nu}|S^*\beta_4 = \beta_4 S^{-1}, \quad (14)$$

wo $|a_{\mu\nu}|$ die Determinante (± 1) bedeuten soll. Die β_μ verhalten sich also wie ein Pseudovektor, β_5 wie ein Pseudoskalar.

erhalten wir eine gebräuchliche Art, Vektorkomponenten durch Spinorkomponenten auszudrücken. Bei dieser Wahl der Matrizen schreibt man die ψ Komponenten gern $\psi_1\psi_2\chi^1\chi^2$. So wird

$$s_1 = \psi_1\psi_2 + \psi_2\psi_1 - \chi^1\chi^2 - \chi^2\chi^1$$

$$s_2 = -i(\psi_1\psi_2 - \psi_2\psi_1 - \chi^1\chi^2 + \chi^2\chi^1)$$

$$s_3 = \psi_1\psi_1 - \psi_2\psi_2 - \chi^1\chi^1 + \chi^2\chi^2$$

$$s_4 = i(\psi_1\psi_1 + \psi_2\psi_2 + \chi^1\chi^1 + \chi^2\chi^2),$$

weiter die Invariante (die wir s_5 nennen wollen):

$$s_5 = \psi_1\chi^1 + \psi_2\chi^2 + \chi^1\psi_1 + \chi^2\psi_2$$

und den Pseudoskalar

$$N = -i(\psi_1\chi^1 + \psi_2\chi^2 - \chi^1\psi_1 - \chi^2\psi_2).$$

Die räumliche Spiegelung am Nullpunkt wird hier durch

$$\begin{array}{l} \psi \rightarrow \alpha^5 \psi \\ \psi^* \rightarrow \psi^* \alpha^5 \end{array} \quad \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \chi^1 \\ \chi^2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \chi^1 \\ \chi^2 \\ \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$$

vermittelt. Dabei geht über:

$$s_{1,2,3} = \psi^* \alpha^{1,2,3} \psi \rightarrow -\psi^* \alpha^{1,2,3} \psi = -s_{1,2,3}$$

$$s_4 = i\psi^* \psi \rightarrow i\psi^* \psi = s_4$$

$$s_5 = \psi^* \alpha^5 \psi \rightarrow \psi^* \alpha^5 \psi = s_5$$

$$N = -\psi^* \alpha^1 \alpha^2 \alpha^3 \alpha^5 \psi \rightarrow +\psi^* \alpha^1 \alpha^2 \alpha^3 \alpha^5 \psi = -N.$$

Die Form (7) der Dirac-Gleichung legt es nun nahe, die fünf Größen

$$s_{\mu} = i \psi^* \beta_4 \beta_{\mu} \psi = \begin{cases} i \psi^* \gamma_4 \gamma_{\mu} \psi & (\mu = 1, 2, 3) \\ i \psi^* \alpha^0 \psi & (\mu = 4) \\ \psi^* \gamma_4 \psi & = \psi^* \alpha^5 \psi & (\mu = 5) \end{cases}$$

zusammenzufassen. Sie bilden nämlich einen *Fünfervektor* für Transformationen, die die Dirac-Gleichung unverändert lassen. Bei Wahl der Koordinaten x^0, x^1, x^2, x^3, x^5 sind dann $s^{\mu} = \psi^* \alpha^{\mu} \psi$ die kontravarianten Komponenten eines Fünfervektors.

Eine allgemeine orthogonale Transformation ($\mu, \nu = 1, 2, 3, 4, 5$) $x'_{\mu} = a_{\mu\nu} x_{\nu}$ können wir aus solchen orthogonalen Transformationen zusammensetzen, die jeweils mindestens eine der Koordinaten x_1, x_2, x_3, x_5 ungeändert lassen. Es ist z. B. möglich, einem beliebigen Punkte durch alleinige Transformation von x_1 und x_2 die x_1 -Koordinate 0 zu geben, durch nachfolgende Transformation von x_2 und x_3 auch die x_2 -Koordinate Null zu machen, schließlich den Punkt auf die x_5 -Achse zu bringen. Man kann also durch solche Transformationen einen von fünf aufeinander senkrechten Vektoren in die x_5 -Richtung bringen, und um die vier anderen mit den Koordinatenrichtungen zur Deckung zu bringen, braucht man nur noch eine Transformation der Koordinaten x_1, x_2, x_3, x_4 . Die Transformationen $\alpha_{\mu\nu}$, bei denen eine der Koordinaten x_1, x_2, x_3, x_5 ungeändert bleibt, beherrschen wir aber mit unserer Kenntnis der Lorentz-Transformationen; die Richtungen x_1, x_2, x_3, x_5 sind ja gleichberechtigt. Für diese speziellen Transformationen gibt es eine zugehörige Transformationsmatrix S für ψ und es gilt (12) für $\mu, \nu = 1, 2, 3, 4, 5$. Durch Zusammensetzen zweier solcher Transformationen $\alpha_{\mu\nu}$, S und $b_{\mu\nu}$, T folgt

$$|a_{\mu\nu}| |b_{\mu\nu}| T^{-1} S^{-1} \beta_{\mu} S T = a_{\mu\lambda} b_{\lambda\nu} \beta_{\nu},$$

d. h.

$$|a_{\mu\nu}| S^{-1} \beta_{\mu} S = a_{\mu\nu} \beta_{\nu} \quad (12)$$

gilt allgemein für fünfdimensionale orthogonale Transformationen. Ferner gilt wegen (14):

$$|a_{\mu\nu}| |b_{\mu\nu}| T^* S^* \beta_4 = \beta_4 T^{-1} S^{-1},$$

so daß auch

$$|a_{\mu\nu}| S^* \beta_4 = \beta_4 S^{-1} \quad (14)$$

allgemein gilt. Damit folgt auch, daß sich S_{μ} wie ein Fünfervektor transformiert und die Dirac-Gleichungen erhalten bleiben. $N = \psi^* \beta_4 \psi$ ist ein Pseudoskalar.

Von diesem Standpunkte aus ist die spinorielle Wellentheorie von bemerkenswerter Einfachheit. Die Grundgleichungen der skalaren Wellentheorie gelten für einen Fünfervektor (F^μ bzw. f, \mathfrak{F}, ψ), also eine fünfkompontentige (komplexe) Größe; die Grundgleichungen der vektoriellen Wellentheorie galten für einen schiefsymmetrischen Tensor ($G^{\mu\nu}$ bzw. $\mathfrak{F}, \mathfrak{G}, u, U$), also eine zehnkompontentige (komplexe) Größe. Die Diracsche Theorie hingegen gilt für eine nur vierkomponentige (komplexe) Größe. Die spinorielle Wellengleichung erweist sich als die einfachste, wenn man die Komponentenzahl der Wellengröße beachtet.

Die Transformationseigenschaften von reellen Größen, die mit Hilfe der β_μ gebildet sind, sind in der folgenden Tabelle angegeben. Dabei sollen λ, μ, ν stets verschiedene Zahlen bedeuten.

Fünfertransformation $\lambda, \mu, \nu = 1, 2, 3, 4, 5$	Lorentz-Transformation $\lambda, \mu, \nu = 1, 2, 3, 4$	Räumliche Transformation $\mu, \nu = 1, 2, 3$
Vektor $s_\mu = i\psi^* \beta_\mu \psi$	Skalar $s_5 = \psi^* \gamma_4 \psi$	Skalar $s_5 = \psi^* \alpha^5 \psi$
	Vektor $s_\mu = i\psi^* \gamma_4 \gamma_\mu \psi$	Skalar $s_4 = i\psi^* \psi$
Tensor 3. St. $S_{\lambda\mu\nu} = \psi^* \beta_\lambda \beta_\mu \beta_\nu \psi$	Tensor 2. St. $S_{5\mu\nu} = -i\psi^* \gamma_4 \gamma_\mu \gamma_\nu \psi$	Vektor $S_{54\nu} = -\psi^* \alpha^5 \alpha^\nu \psi$
	Tensor 3. St. $S_{\lambda\mu\nu} = \psi^* \gamma_4 \gamma_\lambda \gamma_\mu \gamma_\nu \psi$	Axialer Vektor $S_{5\mu\nu} = -i\psi^* \alpha^5 \alpha^\mu \alpha^\nu \psi$
		Axialer Vektor $S_{4\mu\nu} = \psi^* \alpha^\mu \alpha^\nu \psi$
		Pseudoskalar $S_{123} = -i\psi^* \alpha^1 \alpha^2 \alpha^3 \psi$
Pseudoskalar $N = \psi^* \beta_4 \psi$	Pseudoskalar $N = i\psi^* \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \psi$	Pseudoskalar $N = -\psi^* \alpha^1 \alpha^2 \alpha^3 \alpha^5 \psi$

Wir betrachten noch den antisymmetrischen Tensor zweiter Stufe

$$R_{\mu\nu} = \frac{\partial}{\partial x_\lambda} S_{\lambda\mu\nu}, \quad (15)$$

die Ausrechnung (unter Benutzung der Dirac-Gleichungen und der Vertauschungsregeln für die β_μ) ergibt

$$R_{\mu\nu} = -\frac{\partial \psi^*}{\partial x_\mu} \beta_4 \beta_\nu \psi + \frac{\partial \psi^*}{\partial x_\nu} \beta_4 \beta_\mu \psi + \text{konj. kompl.}$$

Für ihn gilt

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} R_{\mu\nu} = \frac{\partial}{\partial x_\nu} R_{\mu\nu} = 0 \quad \left(\frac{\partial}{\partial x_5} = 0 \right).$$

Mit den Koordinaten x^0, x^1, x^2, x^3, x^5 ist

$$R^{\mu\nu} = i \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x_\mu} \alpha^\nu \psi - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_\nu} \alpha^\mu \psi - \text{konj. kompl.} \right).$$

C. Møller¹⁾ hat kürzlich eine andere fünfdimensionale Erweiterung der Wellentheorie vollzogen. Die vier Größen der Diracschen Theorie

$$s_\mu = i \psi^* \gamma_\mu \gamma_5 \psi = i \psi^* \beta_4 \beta_\mu \psi = \begin{cases} \psi^* \alpha^\mu \psi & \mu = 1, 2, 3 \\ i \psi^* \alpha^0 \psi & \mu = 4 \end{cases}$$

lassen nämlich auf zwei Arten eine Ergänzung durch eine fünfte zu. Man kann

$$- i \psi^* \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \psi = i \psi^* \gamma_4 \gamma_5 \psi \quad (\text{mit } \gamma_5 = \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4)$$

zufügen; das tut Møller. Fünfervektoren sind dann Größen, deren fünfte Komponente gegenüber Spiegelung ein Pseudoskalar ist. Diese fünfte Komponente hat aber nichts mit dem κ -Glieder der Wellengleichungen zu tun. Die Einführung der fünften Komponente ermöglicht vielmehr Møller eine Zusammenfassung der früher von Møller und Rosenfeld²⁾ vorgeschlagenen vektoriellen und pseudoskalaren Theorie des Mesons zu einer einheitlichen Theorie. Man kann aber auch den Größen s_μ die Größe

$$\psi^* \gamma_4 \psi = i \psi^* \beta_4 \beta_5 \psi = \psi^* \alpha^5 \psi$$

als fünfte Komponente zufügen. Das ist hier geschehen, da es darauf ankam, die fünfte Komponente dem κ -Glieder der Wellengleichungen zuzuordnen.

6. Die Erhaltungssätze der Diracschen Theorie.

Bei der Dirac-Gleichung können wir auch in der Fünferschreibweise das elektromagnetische Feld leicht mitnehmen. Wir setzen zur Abkürzung ($\mu = 1, 2, 3, 4, 5$)

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} - i \eta A_\mu \right) \psi = \partial_\mu \psi,$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} + i \eta A_\mu \right) \psi^* = \partial_\mu^+ \psi^*$$

mit

$$A_5 = 0, \quad \frac{\partial A_\mu}{\partial x_\mu} = 0.$$

Für $\mu \neq 4$ ist $\partial_\mu^+ = \partial_\mu^*$, für $\mu = 4$ ist aber $\partial_4^+ = -\partial_4^*$. Entsprechend definiert man $\partial^\mu, \partial_\mu^*, \partial_\mu^{*\dagger}$ für $\mu = 0, 1, 2, 3, 5$. Man kann z. B. unter Be-

¹⁾ C. Møller, a. a. O. — ²⁾ C. Møller u. L. Rosenfeld, Danske Vid. Selsk. math.-phys. Medd. 17, Nr. 8, 1940.

nutzung der Dirac-Gleichungen ausrechnen, daß (vgl. vorigen Abschnitt) für den entsprechend (15) definierten antisymmetrischen Tensor:

$$R^{\mu\nu} = i(\partial^{\mu*} \psi^* \alpha^\nu \psi - \partial^{\nu*} \psi^* \alpha^\mu \psi - \text{konj. kompl.}),$$

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} R^{\mu\nu} = \frac{\partial}{\partial x^\nu} R^{\mu\nu} = 0$$

gilt.

Die *Erhaltungssätze* betrachten wir mit Einschluß des elektromagnetischen Feldes.

Vom Standpunkt der vierdimensionalen Schreibung kennt man zwei Erhaltungssätze für Vierervektoren¹⁾, nämlich den für Ladung und Strom

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} (\psi^* \alpha^\mu \psi) = 0$$

und den Satz

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{1}{2} (\partial^{\mu*} \psi^* \alpha^5 \psi - \psi^* \alpha^5 \partial^\mu \psi) = 0$$

für den Leitungsstrom. Ferner kennt man zwei Erhaltungssätze für Tensoren²⁾, nämlich

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} T^{\mu\nu} = \frac{\partial}{\partial x^\mu} T^{\nu\mu} = -\eta B^{\nu\lambda} s_\lambda$$

für

$$T^{\mu\nu} = \frac{i}{2} (\partial^{\mu*} \psi^* \alpha^\nu \psi - \psi^* \alpha^\nu \partial^\mu \psi).$$

Für den symmetrischen Tensor $\frac{1}{2} (T^{\mu\nu} + T^{\nu\mu})$ folgt dann auch

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} \frac{1}{2} (T^{\mu\nu} + T^{\nu\mu}) = -\eta B^{\nu\lambda} s_\lambda,$$

während für den antisymmetrischen Tensor $T^{\mu\nu} - T^{\nu\mu}$ die Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} (T^{\mu\nu} - T^{\nu\mu}) = 0$$

folgt.

In fünfdimensionaler Schreibung betrachten wir den Tensor

$$T^{\mu\nu} = \frac{i}{2} (\partial^{\mu*} \psi^* \alpha^\nu \psi - \psi^* \alpha^\nu \partial^\mu \psi) \quad (\mu = 0, 1, 2, 3, 5);$$

wenn wir die fünfte Zeile und Spalte gesondert anschreiben, lautet er (jetzt $\mu = 0, 1, 2, 3$):

$\frac{i}{2} (\partial^{\mu*} \psi^* \alpha^\nu \psi - \psi^* \alpha^\nu \partial^\mu \psi)$	$\frac{i}{2} (\partial^{\mu*} \psi^* \alpha^5 \psi - \psi^* \alpha^5 \partial^\mu \psi)$
$\propto \psi^* \alpha^\nu \psi$	$\propto \psi^* \alpha^5 \psi$

¹⁾ W. Gordon, ZS. f. Phys. 50, 630, 1928. — ²⁾ H. Tetrode, ebenda 49, 858, 1938.

Die fünfte Zeile enthält also Ladung und Strom, die fünfte Spalte den Leitungsstrom. Die Erhaltungssätze für die beiden Vierervektoren und für die beiden vierdimensionalen Tensoren lassen sich also zu den beiden fünfdimensionalen Erhaltungssätzen

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} T^{\mu\nu} = \frac{\partial}{\partial x^\mu} T^{\nu\mu} = -\eta B^{\nu\lambda} s_\lambda \quad (17)$$

zusammenfassen ($B^{5\lambda} = 0$). Der antisymmetrische Tensor $T^{\mu\nu} - T^{\nu\mu}$ ist gerade der, den wir früher $\frac{1}{2} R^{\mu\nu}$ genannt haben.

Anmerkung bei der Korrektur.

Der Zusammenhang der Erhaltungssätze der Energie und der elektrischen Ladung wird vielleicht durch folgende Betrachtung deutlicher.

Die Existenz von Größen T^μ_ν , für die $\partial T^\mu_\nu / \partial x^\nu$ verschwindet, ist bekanntlich schon dadurch gewährleistet, daß die Feldgleichungen aus einem Variationsprinzip

$$\int L dx^1 dx^2 \dots = \text{Extr.}$$

folgen, wo L von den zu variierenden Funktionen ψ_r , von ψ_r^* , $\partial \psi / \partial x^\mu$, $\partial \psi^* / \partial x^\mu$ abhängen soll. Dabei wird jetzt keinerlei Transformationseigenschaft der Koordinaten x^μ vorausgesetzt; es werden also keine Indizes herauf- oder heruntergezogen. Mit Hilfe der Größen

$$\pi^{r\mu} = \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \psi_r}{\partial x^\mu}}, \quad \pi^{r\mu*} = \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \psi_r^*}{\partial x^\mu}}$$

kann man die Feldgleichungen in der Form schreiben

$$\frac{\partial \pi^{r\mu}}{\partial x^\mu} - \frac{\partial L}{\partial \psi_r} = 0, \quad \frac{\partial \pi^{r\mu*}}{\partial x^\mu} - \frac{\partial L}{\partial \psi_r^*} = 0.$$

Die genannten Größen T^μ_ν sind

$$T^\mu_\nu = -\pi^{r\mu} \frac{\partial \psi_r}{\partial x^\nu} - \pi^{r\mu*} \frac{\partial \psi_r^*}{\partial x^\nu} + \delta^\mu_\nu L;$$

es ist nämlich unter Benutzung der Feldgleichungen

$$\frac{\partial T^\mu_\nu}{\partial x^\mu} = -\frac{\partial L}{\partial \psi_r} \frac{\partial \psi_r}{\partial x^\nu} - \frac{\partial L}{\partial \psi_r^*} \frac{\partial \psi_r^*}{\partial x^\nu} - \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \psi_r}{\partial x^\mu}} \frac{\partial \frac{\partial \psi_r}{\partial x^\mu}}{\partial x^\nu} - \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \psi_r^*}{\partial x^\mu}} \frac{\partial \frac{\partial \psi_r^*}{\partial x^\mu}}{\partial x^\nu} + \frac{\partial L}{\partial x^\nu} = 0.$$

Man kann durch eine einfache Bedingung die weitere Existenz von Größen s^μ , für die $\partial s^\mu / \partial x^\mu$ verschwindet, gewährleisten. Die Größen

$$s^\mu = -i(\pi^{r\mu} \psi_r - \pi^{r\mu*} \psi_r^*)$$

sind von dieser Art, wenn L und

$$\pi^{r\mu} \frac{\partial \psi_r}{\partial x^\mu} + \frac{\partial L}{\partial \psi_r} \psi_r$$

reell sind. Dies ist z. B. erfüllt, wenn L homogen und bilinear von den beiden Reihen $\psi_r, \frac{\partial \psi_r}{\partial x^\mu}$ und $\psi_r^*, \frac{\partial \psi_r^*}{\partial x^\mu}$ abhängt. Dies gilt bei unseren Wellentheorien der Materie und bedeutet die Eichinvarianz.

Die Größen s^μ sind nun genau nach dem Schema der T^μ_ν gebaut, wenn man $i\psi_r$ und $-i\psi_r^*$ den Größen $\partial \psi_r / \partial x^\mu$ und $\partial \psi_r^* / \partial x^\mu$ gleichordnet. Wenn man $i\psi_r$ formal als Ableitung nach einer neuen Variablen schreibt, so ist die Realitätsbedingung dann erfüllt, wenn L nicht von dieser Variablen abhängt.

Während hier keine Transformationseigenschaft der x^μ vorausgesetzt wurde, hängen die weiteren Einzelheiten der Symmetrie in den Wellentheorien der Materie natürlich von der Lorentz-Invariante und vom Auftreten des κ -Gliedes ab. Das Auftreten zweier Tensoren bei der spinoriellen Materie ist ferner eine besondere Eigenschaft eben des Spins.

Zur Deutung der sonnenbeschienenen Nordlichter.

Von P. Jordan, zur Zeit Wehrmacht.

(Eingegangen am 28. Oktober 1941.)

Nach einer von Störmer gemachten Entdeckung treten im sonnenbeschienenen Teil der hohen Atmosphäre Nordlichter leichter auf als innerhalb des Erdschattens ¹⁾. Während innerhalb des Erdschattens die Nordlichter nicht höher als bis 400 — 450 km hinauf zu reichen pflegen, kommen im Sonnenlicht Nordlichter bis über 1000 km Höhe vor. Gewöhnlich enden diese sonnenbeschienenen Nordlichtstrahlen nach unten hin schon oberhalb des Erdschattens; oft reichen sie gerade bis in die Nähe der Erdschattengrenze heran. In seltenen, aber doch mehrfach beobachteten und ausgemessenen Fällen setzen sich Nordlichtstrahlen aus der sonnenbeschienenen Höhe nach abwärts in den Erdschatten hinein fort; diese Strahlen zeigen aber gerade beim Durchschneiden der Erdschattengrenze eine *Unterbrechung* der Leuchterscheinung:

Bislang liegt, soweit ich die Literatur übersehe, nur ein einziger Erklärungsversuch für diese eigentümliche Erscheinung vor. Vegard ist der Ansicht, daß die *Luftdichte* in der hohen Atmosphäre in lotrechter Richtung nicht ständig mit der Höhe abnehme, sondern an der Erdschattengrenze ein Minimum aufweise, nach welchem oben im sonnenbeschienenen Raum wieder höhere Luftdichten eintreten ²⁾. Die Überlegungen, durch welche Vegard dies als möglich zu erweisen sucht, scheinen mir jedoch nicht überzeugend.

Die Deutung des fraglichen Phänomens dürfte deshalb eher in der Richtung zu suchen sein, daß der sonnenbeschienenen hohen Atmosphäre ein von den gleich hohen Schichten im Erdschatten verschiedener physikalischer Zustand zugeschrieben wird, der bereits bei erheblich geringeren Luftdichten das Zustandekommen merklicher Leuchtintensitäten ermöglicht.

¹⁾ Vgl. die Wiedergabe der Störmerschen Zeichnungen bei L. Vegard, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* 17, 229, 1938, dort S. 265. — ²⁾ Vgl. die instruktive bildmäßige Darstellung der Vegardschen Theorie a. a. O., S. 264.

Eine Möglichkeit dieser Art scheint sich aber auf Grund der aus der Spektroskopie des Nordlichts erschlossenen Natur der fraglichen Leuchtvorgänge zwanglos zu ergeben; nämlich die Möglichkeit, daß in den hohen Atmosphäreschichten unter Einwirkung der ultravioletten Sonnenstrahlung eine Anreicherung angeregter Moleküle N_2 und O_2 in langlebigen Anregungszuständen stattfindet. Dafür kämen in Betracht ¹⁾ beim N_2 der metastabile untere Kombinationsterm der zweiten positiven Gruppe: $A^3\Sigma_u^+$; und beim O_2 wahrscheinlich der Term $^3\Sigma_u^+$.

¹⁾ Vgl. die graphischen Termschemata von N_2 und O_2 bei G. Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur, Dresden-Leipzig 1939, S. 326, 327.

(Mitteilungen des Astrophysikalischen Observatoriums Potsdam Nr. 12.)

Über die Lage der weißen Zwerge im empirischen Zustandsdiagramm der Sterne.

Von H. Kienle in Potsdam.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. September 1941.)

Schon bald nach dem Bekanntwerden der sogenannten „weißen Zwerge“ von der Art des Siriusbegleiters setzte sich die Ansicht durch, daß diese zunächst als Kuriosa erscheinenden Sterne einen neuen Typus darstellten, der im Sternsystem gar nicht so selten sein konnte, sondern nur durch die große Lichtschwäche sich bisher der Entdeckung entzogen hatte. Bottlinger¹⁾ war wohl der erste, der direkt von einem „3. Ast“ in dem üblichen Russell-Hertzsprung-Diagramm sprach und für diese Sterne in folgerichtiger Weiterbildung der Bezeichnungen „Riesen“ und „Zwerge“ die Benennung „Liliputaner“ vorschlug²⁾, mit einem entsprechenden Präfix vor der Angabe des Spektraltyps: z. B. 1A 0 für α_2 Eridani oder 1F 0 für den Siriusbegleiter, in Analogie zu dG 2 (Sonne), gG 0 (Capella), cA 2 (α Cygni).

Die systematische Durchmusterung der schwachen Sterne mit großer Eigenbewegung hat in den letzten Jahren in rascher Folge eine größere Zahl weißer Zwerge auffinden lassen. Es mehren sich die Anzeichen dafür, daß es sich hier nicht um einen einzelnen Typus mit eng begrenzten Zustandsgrößen handelt, sondern ganz im Sinne Bottlingers offenbar um eine vollständige Reihe, die irgendwie genetisch in Zusammenhang mit der Hauptreihe zu bringen sein wird.

Leider besteht zur Zeit noch keine Möglichkeit, diese Liliputaner durch das vollständige System der üblichen Zustandsgrößen³⁾ — Masse M , absolute Leuchtkraft L und Radius R — zu beschreiben. Die Masse ist nur für Sirius B, Procyon B und α_2 Eridani B bekannt. Die absoluten Leuchtkräfte sind zum Teil noch recht unsicher, da ausreichende Parallaxenbestimmungen fehlen. Nicht minder ungünstig liegen die Verhältnisse bei den Radien, zu deren Berechnung Leuchtkraft und effektive Temperatur benötigt werden gemäß der Beziehung

$$\frac{R}{R_{\odot}} = \left(\frac{L}{L_{\odot}} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{T_{\odot}} \right)^{-2} \quad (1)$$

¹⁾ Veröff. Berlin-Babelsberg, Bd. 3, Heft 4, 1923. — ²⁾ Seeliger-Festschrift 1924. — ³⁾ Vgl. H. Kienle, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* 20, 1941 (im Druck).

Aus der Gesamtheit des bisher vorliegenden Materials lassen sich aber doch schon einige allgemeine Züge herauschälen.

Die weißen Zwerge sind zunächst charakterisiert durch die Verbindung niedriger Leuchtkraft mit „frühem“ Spektraltypus (A bis F) bzw. kleinem positiven oder sogar negativen Farbenindex. Bei den Versuchen, die Spektre in das übliche Harvard-Schema einzuordnen, stieß man aber bald auf Widersprüche. Die aus den Linienintensitäten gezogenen Schlüsse ließen sich nicht vereinigen mit dem Verhalten des Kontinuums. Während man den Siriusbegleiter noch zur Not als A 5 bis F 0 klassifizieren konnte, wies schon Lindblad¹⁾ auf den besonderen Charakter des Spektrums von α_2 Eridani B hin, das nach den breiten verwaschenen Balmerlinien vielleicht als A-Spektrum angesprochen werden könnte, wenn nicht durch das völlige Fehlen der bei den normalen A-Sternen stark ausgebildeten kontinuierlichen Absorption an der Balmergrenze ein kräftiger UV-Überschuß aufträte, der einen Farbenindex bewirkt, wie ihn nur frühe B-Sterne besitzen.

In der Folgezeit wurde dieses zu einem wesentlichen und sicheren Kennzeichen der weißen Zwerge: breite, verwaschene Balmerlinien, die nur bis H ζ oder H η ausgebildet sind; gänzliches Fehlen oder sehr schwache Ausbildung aller anderen Linien, die sonst für die A-Sterne charakteristisch sind, insbesondere von H und K; kräftiges UV-Spektrum. Da es sich durchweg um sehr lichtschwache Objekte handelt, ist es nur in wenigen Fällen bisher möglich gewesen, überhaupt spektrale Einzelheiten festzustellen. Abbildungen und Registrierkurven von typischen Sternen geben Öhmann²⁾ und Ramberg³⁾.

In den folgenden Tabellen ist der Versuch gemacht, die bisher bekannt gewordenen Liliputsterne entsprechend den von den Beobachtern gegebenen Beschreibungen in drei Hauptgruppen aufzuteilen. Ob diese Gruppen irgendwie prinzipiell verschieden sind, kann zur Zeit kaum entschieden werden. Im ganzen scheint es, als ob kontinuierliche Übergänge vorhanden seien von der durch ihr Spektrum klar hervortretenden 2. Gruppe auf der einen Seite zu der durch ein — bei den bisher verwendeten optischen Hilfsmitteln! — rein kontinuierliches Spektrum ohne irgendwie erkennbare Linien ausgezeichneten ersten Gruppe, auf der anderen Seite zu der dritten Gruppe, in deren Spektren die für die späteren Spektralklassen charakteristischen Merkmale in allerdings sehr schwacher Ausprägung zu erkennen sind.

¹⁾ Ap. J. 55, 85, 1922 = Mt. Wilson Contr. 228. — ²⁾ Stockholm Ann. 12, Nr. 1, 1935; Ark. Mat. Astr. Fys. 25 B, Nr. 21, 1937 = Stockholm Medd. 31. — ³⁾ Ark. Mat. Astr. Fys. 26 B, Nr. 8, 1938 = Stockholm Medd. 39; Naturwiss. 26, 140, 1938.

Tabelle 1. 1. Gruppe: Sterne mit kontinuierlichem Spektrum ohne erkennbare Linien. Intensitätsverteilung im Spektrum entspricht der früher B- bzw. O-Sterne. Prototyp AC 70°8247.

Stern	m_v	E. B.	Parallaxe	M_v	V_{tr}	M_h	Bemerkungen
AC 70°8247.	13 ^m 5	0",52	0",065 ± 0",016	11 ^m 9	38 km/sec	12 ^m 1	Farbe entspr. O 9
Wolf 219...	> 15,1	1,25	,068 ,012	> 13,7	87	> 15,6	Sp. O
Wolf 457...	15,6	1,06				15,7	Farbe sehr blau, entspr. ungefähr B 0
Wolf 1516...	13,6	0,69				12,8	

Tabelle 2. 2. Gruppe: Das Spektrum ähnelt dem der A-Sterne, doch sind die Balmerlinien breit und verwaschen und höchstens bis H ζ ausgebildet. Die kontinuierliche Absorption an der Balmergrenze fehlt. Die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum entspricht der mittlerer bis früher B-Sterne. Farbenindex negativ. Prototyp α_3 Eridani B.

Stern	m_v	E. B.	Parallaxe	M_v	V_{tr}	M_h	Bemerkungen
α_3 Eri B.....	9 ^m 62	4",06	0",202 ± 0",005	11 ^m 4	95 km/sec	12 ^m 7	$M = 0,455$; Begl. 11 ^m ,1 Mdp.
1166 h Per ¹⁾	13,66	0,17	,011 ,009	8,3:	73	9,8	Sp. A 2 nach Humason
Hyaden 1 ...	> 14,1	0,11	,027 ,002	> 11,3	19	> 9,3	
Hyaden 2 ...	> 13,6	0,11	,027 ,002	> 10,8	19	> 9,3	
CC 398	> 11,6	0,95	,074 ,011	> 11,0	60	> 11,0	Sp. F, Farbe \sim B 3-5
Wolf 485 ²⁾ ...	12,2	1,19	,064 ,012	11,0	88	12,6	Sp. F5 (Adams-Humason), B 5 (Kuiper)
Wolf 1346...	11,26	0,68	,060 ,011	9,8	64	10,5	Sp. B 7, Farbe entspr. B 5
L 745-746...	13,14	1,29	,177 ,021	14,4	34	13,7	F.I. -0,26
Ross 627.....	> 14,1	1,23	,089 ,012	> 13,8	65	> 14,5	Sp. A 0, H-Linien breit u. verwaschen, Über-
SA 26, W 82...	> 16,2	0,047				> 9,6	Farbe „blau“
SA 29, B 273	> 13,2	0,29				> 10,6	Sp. A 2 p, H-Linien breit und verwaschen
Ross 808.....	14,4	0,58				12,8	Sp. A 0, H-Linien breit und kräftig
AC 82°3818.	12,8	0,64				11,8	Farbe entspr. B 3
Wolf 1.....	15,0	0,53				13,6	
Ross 548.....	13,5	0,42				11,6	
Ross 198.....	14,6	0,30				12,0	
AC 25°6725.	12,8	0,42				10,9	

¹⁾ Oosterhoffs Stern, Nummer nach van Maanen's Katalog. — ²⁾ BD - 73632.

Tabelle 3. 3. Gruppe: Das Spektrum zeigt die Charakteristika der Typen später als A 5, jedoch alle Linien in schwächerer Ausprägung. Die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum entspricht dem Typus und ergibt positiven Farbenindex. Prototyp Sirius B?

Stern	m_v	E. B.	Parallaxe	M_v	v_{tr}	M_h	Bemerkungen
Sirius B.....	8 ^m ,48	1",32	0",376±0",004	11 ^m ,42	17 km/sec	9 ^m ,0	$M = 0,98$; Sp. A 5
Procyon B ..	10, 8	1, 25	0, 291	13, 1	20	11, 3	$M = 0,46$; Sp. unbekannt
Wolf 28 ¹⁾ ...	12, 34	2, 98	0, 243	14, 3	58	14, 7	Sp. d F 3—d G 0; F.I.+0 ^m 57; R.G.+238 km/sec
Ross 451.....	13, 1	3, 20	0, 042	11, 2	362	15, 6	Sp. K 4, subdwarf?
Wolf 489.....	14, 5	3, 94	0, 130	15, 1	143	17, 5	Sp. K 5±; F.I.+0 ^m 7
BD + 9°2190	<11, 0	0, 40				<9, 0	Sp. F, früher als F 5; Farbe f 3
Ross 640.....	13, 5	0, 89				13, 2	Sp. F
Ross 22.....	14, 1	0, 77				13, 6	Sp. F
L 898—25....	14, 3	0, 80				13, 8	Sp. F 5 nach Struve und Elvey

¹⁾ van Maanens Stern.

Tabelle 4. Sterne, deren Zuordnung zu einer bestimmten Gruppe mangels Angaben über das Spektrum noch nicht möglich ist. Mit Ausnahme des ersten von Kuiper gefundenen Sterns alle angezeigt von Luyten. Helligkeitsangaben photographisch.

Stern	m_{pg}	E. B.	M_h	F.I.	Bemerkungen
Wolf 672 A.....	14 ^m ,4	0",56	12 ^m ,6	Weiß	Begl. 14 ^m ,3 M 3
L 532—81.....	12, 2	1, 68	13, 3	0 ^m ,2	
L 587—77.....	13, 8	0, 81	13, 3	— 0, 1	Begl. 14 ^m ,8 dM
L 384—24.....	14, 7	0, 66	13, 8	— 0, 1	
L 362—81.....	12, 8	0, 90	12, 6	0, 0	
L 870—2.....	12, 6	0, 67	11, 7	a 3	A 0 nach Minkowski
L 392—12.....	11, 8	0, 54	10, 5	+ 0, 1	Begl. 14 ^m ,0 pg, 12 ^m ,6 pg
L 397—21.....	14, 1	0, 84	13, 7	+ 0, 1	
L 577—72.....	13, 9	0, 51	12, 4	a	
L 795—10.....	15, 1	0, 47	13, 5	a—f	
L 505—42.....	13, 8	0, 68	13, 0	a—f	
L 505—1.....	14, 5	0, 75	13, 9	+ 0, 2	
L 971—14.....	14, 5	0, 54	13, 1	+ 0, 2	
L 411—46.....	15, 6	0, 58	14, 2	+ 0, 3	
L 980—2.....	14, 0	0, 75	13, 1	+ f	
L 561—14.....	14, 2	0, 53	12, 8		Sp. nicht später als A nach Struve und Elvey

Die Tabellen enthalten neben den Namen der Sterne die visuelle scheinbare Größe m_v , die scheinbare E. B. μ'' und die Parallaxe π'' mit ihrem mittleren Fehler. Aus m_v , μ'' und π'' sind die absoluten Größen M_v und die linearen Transversalbewegungen V_{tr} berechnet nach:

$$M = m + 5 + 5 \log \pi'', \quad (2)$$

$$V = 4,74 \mu'' / \pi'' \text{ (km/sec)}. \quad (3)$$

Um bei den Sternen, deren Parallaxe noch nicht bekannt ist, einen gewissen Anhaltspunkt für die mutmaßliche absolute Größe zu erhalten, sind noch „hypothetische“ Größen berechnet nach:

$$M_h = m + 5 \log \mu''. \quad (4)$$

Das sind die einer linearen Transversalbewegung von 47,4 km/sec entsprechenden Werte. Wenn die Sterne nicht ausgesprochene „Schnellläufer“ sind, werden die M_h im Durchschnitt nicht sehr verschieden von den M_v sein, wovon man sich durch den Vergleich beider Spalten für die Sterne mit bekannter Parallaxe überzeugt.

Wo nicht die visuellen scheinbaren Größen beobachtet sind, sondern die photographischen, steht in den Tabellen das Zeichen > bei den Sternen mit negativem F. I. und das Zeichen < bei positivem F. I. In der 4. Gruppe, die alle Sterne enthält, deren Einordnung zur Zeit noch nicht möglich ist, sind durchweg nur die photographischen Größen m_{pg} angegeben.

Unter „Bemerkungen“ findet man neben der Charakterisierung einzelner Spektren noch Angaben über Masse, Radialgeschwindigkeit und eventuelle Begleiter. Es ist bemerkenswert, daß unter den neu aufgefundenen Liliputsternen noch 3 Doppelsternsysteme vom Typus α_2 Eridani BC sich befinden (Wolf 672 AB, L 587—77 und L 577—71/72), in denen ein weißer Zwerg als Begleiter einen offenbar normalen roten Zwerg von ungefähr gleicher Leuchtkraft hat.

Kennzeichnen wir die Sterne durch die absolute bolometrische Größe M_b , deren Beziehung zur Leuchtkraft gegeben ist durch

$$\log L/L_\odot = -0,4 (M_b - 4,62), \quad (5)$$

und die effektive Temperatur T_e , so gilt mit Rücksicht auf (1) für den Radius (in Einheiten der Sonne)

$$\log R/R_\odot = -0,2 \Delta M_b - 2 \Delta \log T_e \quad (6)$$

mit

$$\Delta M_b = M_b - M_\odot = M_b - 4,62 \quad (7)$$

und

$$\Delta \log T_e = \log T_e / T_\odot = \log T_e / 5713^\circ. \quad (8)$$

Die Dichte (in gem^{-3}) ist dann:

$$\varrho = 1,41 \cdot M/R^3. \quad (9)$$

Wählt man ΔM_b und $\Delta \log T_e$ als Parameter des Zustandsdiagramms, so werden die Linien $R = \text{const}$ und $\varrho/M = \text{const}$ parallele Geradenschaaren. Ein solches Diagramm zeigt Fig. 1. Zur allgemeinen Orientierung ist der mittlere Verlauf der „Hauptreihe“ mit ihrer ungefähren Streuung eingezeichnet¹⁾.

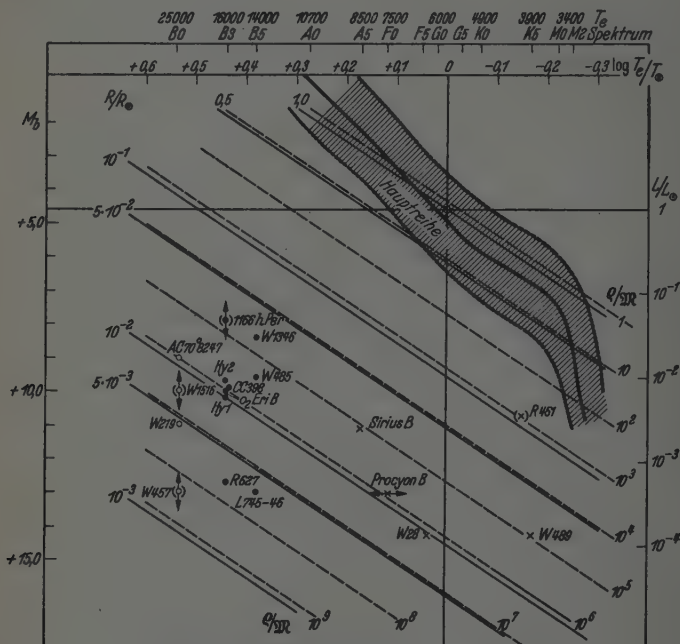


Fig. 1. Das Zustandsdiagramm der weißen Zwerge.
 Abszissen: $\log T_e/T_\odot$; Ordinaten: $\log L/L_\odot$ bzw. M_b . — Linien konstanter Radius R/R_\odot ; --- Linien konstanter Werte ϱ/M (Dichte bei der Masse 1);
 o Sterne der 1. Gruppe, ● Sterne der 2. Gruppe, × Sterne der 3. Gruppe.

Die Lage der weißen Zwerge in diesem Zustandsdiagramm wird wesentlich bestimmt durch die Annahmen über die effektiven Temperaturen. Nach dem Intensitätsverlauf im kontinuierlichen Spektrum — in dem engen von den Beobachtungen bisher erfaßten Bereich von 3300 bis 6500 Å, meist sogar nur von 3300 bis 5000 Å! — müssen diesen Sternen ungefähr die

¹⁾ Vgl. J. Hopmann, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* 18, 19, 1939.

gleichen Farbtemperaturen zugeschrieben werden wie den frühen B- und A-Sternen. Nichts aber ist bisher bekannt, weder theoretisch noch empirisch, über den Zusammenhang zwischen Farbtemperatur und effektiver Temperatur. Wir können daher vorläufig nur versuchsweise die Temperaturskala der normalen Sterne auf die der weißen Zwerge übertragen und die Folgerungen aus einer solchen Zuordnung ziehen. Die Reduktion der visuellen Größen M_v auf bolometrische ergibt sich dann zwangsläufig¹⁾.

In Fig. 1 sind alle weißen Zwerge mit bekannter Parallaxe nach diesen Grundsätzen eingetragen. Bei den beiden Vertretern der 1. Gruppe Wolf 1516 und Wolf 457 sind die hypothetischen Größen M_h benutzt worden; die Pfeile deuten an, daß sich die Punkte verschieben können, wenn einmal Parallaxen zur Verfügung stehen werden. Procyon B ist versuchsweise — das Spektrum ist unbekannt — zwischen Sirius B und Wolf 28 gesetzt worden, durch die horizontalen Pfeile ist die Unsicherheit der Lage angedeutet.

Sieht man von dem vielleicht besser als „Unterzwerg“ (vgl. unten) zu bezeichnenden Stern Ross 451 und dem unsicheren W 457 ab, so fallen alle Sterne in einen Streifen, der ungefähr parallel der Hauptreihe läuft und durch die Werte

$$0,003 < R < 0,03 \quad \text{und} \quad 5 \cdot 10^4 < \varrho/M < 5 \cdot 10^7$$

begrenzt ist. Für die 3 Sterne mit bekannter Masse ist speziell:

Sirius B	$\varrho = 0,1 \cdot 10^6 \text{ g cm}^{-3}$;	$R = 0,021 \odot = 2,3 \text{ } \delta$	
Procyon B	0,4	0,011	1,2
α_2 Eri B	0,6	0,010	1,1

Beim Siriusbegleiter besteht die Möglichkeit einer unabhängigen Bestimmung von R und ϱ aus der beobachteten relativistischen Rotverschiebung von + 20 km/sec. Es wird

$$M/R = \frac{20}{0,636} = 314, \quad R = 0,031 \odot, \quad \varrho = 0,45 \cdot 10^6 \text{ g cm}^{-3}.$$

Der Unterschied dieses Wertes für ϱ gegenüber dem oben berechneten liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen. Eine Änderung von $-0,5$ in M_b (das ist ein Faktor 1,6 in L) oder $-0,05$ in $\Delta \log T_e$ (Reduktion von 8500° auf 7400°) reduziert die Dichte um einen Faktor 2; die Dichte 10^6 verlangt umgekehrt eine Rotverschiebung von 26 km/sec. Aber keine mit den Beobachtungen verträgliche Änderung in den Ausgangsdaten vermag die Größenordnung der Dichte zu verändern.

¹⁾ Vgl. H. Kienle, a. a. O.

Wolf 28 hat eine scheinbare Radialgeschwindigkeit von $+ 238 \text{ km/sec}^1$). Da die Transversalgeschwindigkeit durchaus normal ist und den Stern nicht als typischen Schnellläufer ausweist, darf man diese große beobachtete Radialgeschwindigkeit zur Hauptsache wohl als relativistische Rotverschiebung deuten. Betrachtet man die Rotverschiebung α ($= \mathfrak{M}/R$) und den aus Leuchtkraft und Temperatur berechneten Radius R als „Beobachtungsgrößen“, dann gilt

$$\mathfrak{M} = \alpha R \quad (10)$$

und

$$\varrho = \frac{1,41 \alpha}{R^3} = \frac{1,41 \alpha^3}{\mathfrak{M}^3}. \quad (11)$$

Mit $\alpha \sim 350$ und $R \sim 10^{-2}$ wird also für Wolf 28:

$$\mathfrak{M} = 3,5; \quad \varrho = 4,9 \cdot 10^6.$$

Man beachte, daß bei festgehaltenem α eine Verkleinerung der Masse nach (10) eine proportionale Verkleinerung des Radius bedingt, während nach (11) zugleich die Dichte quadratisch zunimmt. Mit $\mathfrak{M} = 1$ würde Wolf 28 etwa auf die Linie von Ross 627 und L 745—46 ($R = 3 \cdot 10^{-3}$; $\varrho = 6 \cdot 10^7$) zu rücken sein. Man erkennt daraus die Bedeutung der Temperaturzuordnung.

Die Beantwortung der Frage, ob die Einordnung der Liliputaner in das Zustandsdiagramm wenigstens im Prinzip richtig getroffen ist, hängt ganz wesentlich davon ab, wie man die hier getroffene Zuordnung der Temperaturen beurteilt. Wir haben die Sterne charakterisiert durch die Intensitätsverteilung im Kontinuum bzw. den dadurch bestimmten Farbenindex. Man erhält wesentlich andere Zuordnungen, wenn man den auf die Linienintensitäten gegründeten Spektraltypus und dementsprechend die Ionisationstemperaturen wählt. Ein charakteristisches Beispiel dafür wäre etwa Wolf 485, den Kuiper²⁾ nach der Farbe als B 5 klassifiziert, während Adams und Humason³⁾ nach den Linien auf F 5 schließen. Die Folgen einer Verschiebung von B 5 nach F 5 sind in der Figur leicht abzulesen: Die Dichte würde sich um rund 2 Zehnerpotenzen verringern. Da Adams und Humason ihre Klassifikation aber ausdrücklich in die Worte kleiden: „The features of the spectra of white dwarfs seem to be so characteristic as almost to necessitate the use of a separate spectral classification. On the normal system, however, our estimates would give the following types: AC + 70° 8247, A 2; Wolf 1346, A 5; BD — 7° 3632, F 5; vM No. 2, F 8'',

¹⁾ W. S. Adams u. A. H. Joy, Publ. Astr. Soc. Pac. **38**, 121, 1926. —

²⁾ Publ. Astr. Soc. Pac. **47**, 307, 1935. — ³⁾ Publ. Astr. Soc. Pac. **47**, 52, 1935.

scheint mir vorerst die auf das kontinuierliche Spektrum gestützte Temperaturbestimmung den physikalischen Verhältnissen näher zu kommen.

Offen bleibt die Frage nach den Massen und damit den wahren mittleren Dichten. Die drei bekannten Werte und der für Wolf 28 aus der Rotverschiebung gefolgerte lassen vermuten, daß wir mit ähnlichen Werten für die Masse rechnen dürfen wie bei den normalen Sternen; eine entsprechende empirische Masse—Leuchtkraft—Beziehung kann aber noch nicht angegeben werden. In dieser Hinsicht kommt den oben erwähnten Doppelsternsystemen für die Zukunft eine ganz besondere Bedeutung zu.

Eine letzte Bemerkung noch über die Begrenzung des Zustandsgebietes der weißen Zwerge nach der Seite geringer Dichten. Hier liegt zunächst zweifellos ein statistischer Auswahl effekt vor, da gerade die in den letzten Jahren neu aufgefundenen Sterne als ausgesprochen schwache weiße Sterne großer scheinbarer E. B. gesucht worden sind. Mit dem Stern Ross 451 haben wir schon in das Diagramm einen Vertreter jener Gruppe von Sternen später Spektraltypen aufgenommen, die nur wenige Größenklassen unterhalb der Hauptreihe liegen und als „subdwarfs“ bereits in großer Zahl bekannt sind. In unserem Diagramm würden sie das Gebiet $T_e < 5000^{\circ}$ im Bereich bis $M \sim 9 - 15$ (mit fortschreitendem Spektraltyp) erfüllen. Ebenso deutet sich bei den A-Sternen eine Ausdehnung des Bereiches nach der Seite geringerer Leuchtkräfte („underluminous stars“) an. Schließlich darf noch erinnert werden an die Zentralsterne der Planetarischen Nebel, die im Gebiet der höchsten Temperaturen einen Typus verwirklichen, der entweder direkt den weißen Zwergen unserer 1. Gruppe gleichzusetzen ist oder ein Zwischenglied zwischen diesen und den normalen O-Sternen darstellt.

Es muß weiteren Beobachtungen vorbehalten bleiben, das Zustandsgebiet der Liliputaner — diese Bezeichnung scheint mir mit Rücksicht darauf, daß die Sterne der 3. Gruppe eigentlich nicht mehr als „weiß“ bezeichnet werden können, für die Zukunft die bessere — durch Erhöhung der Genauigkeit der empirischen Daten und durch Vermehrung des von statistischen Auswahl effekten befreiten Materials nach allen Seiten abzugrenzen.

Zur Theorie des elektrischen Durchschlags in Flüssigkeiten einfacher Struktur.

Von R. Kronig, Delft.

(Eingegangen am 29. September 1941).

Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die von Zener für feste Isolatoren entwickelte Theorie des elektrischen Durchschlages auch auf isolierende Flüssigkeiten einfacher Struktur angewandt werden kann. Im Verband hiermit werden die Verhältnisse bei flüssigem Argon näher erörtert.

Theorien über den elektrischen Durchschlag in isolierenden Kristallen sind von verschiedenen Seiten entwickelt worden. Mit Hilfe der Quantenmechanik hat vor allem Zener¹⁾ versucht, zu einer Deutung dieser Erscheinung zu gelangen. Die Grundlage der Betrachtungsweise von Zener ist die Auffassung vom Wesen der metallischen Leitfähigkeit, wie sie von Bloch²⁾ und anderen Mitarbeitern des Heisenbergschen Instituts zuerst vertreten wurde. Nach dieser Auffassung wird bekanntlich jedes Elektron des Kristalls als in einem Potentialfelde von der Periodizität des Kristallgitters beweglich gedacht. Sein Energiespektrum ist dann nicht wie bei freien Elektronen ein Kontinuum, sondern besteht aus Banden, die durch verbotene Intervalle, entsprechend den Braggschen Reflexionen der Elektronenwellen an den Netzebenen, voneinander getrennt sind. Im besonderen ist bei Isolatoren eine Reihe dieser Banden mit Elektronen vollständig besetzt, während die darübergelegenen gänzlich frei sind.

Nach Zener bewirkt nun ein elektrisches Feld im Isolator eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron aus dem obersten besetzten Band in das unterste unbesetzte übergeht. Dadurch wird der Isolator leitend, und wenn die Zahl der Übergänge in der Zeitspanne der experimentellen Untersuchung, sagen wir innerhalb einer Sekunde, mit der Zahl der Elektronen vergleichbar ist, tritt elektrischer Durchschlag auf.

Für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt folgende im wesentlichen schon von Zener angegebene und von Franz³⁾ noch etwas ausführlicher abgeleitete Formel

$$W = \frac{aeF}{h} e^{-\frac{\pi^2 maV^2}{nh^2 eF}}, \quad (1)$$

¹⁾ C. Zener, Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 523, 1934; s. auch W. V. Houston, Phys. Rev. **57**, 184, 1940. — ²⁾ W. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928. — ³⁾ W. Franz, ebenda **113**, 607, 1939.

wobei e und m Ladung und Masse des Elektrons, h die Plancksche Konstante ist. a bedeutet die Gitterkonstante des Kristalls, V die energetische Breite des verbotenen Intervalls, n die Ordnung der zugehörigen Bragg'schen Reflexion und F die elektrische Feldstärke.

Über den Ursprung der Gleichung (1) ist dabei noch folgendes zu sagen: Ein Elektron im obersten besetzten Band, das sich in der Feldrichtung bewegt, wird zunächst durch das Feld beschleunigt, bis es den Energiewert am oberen Rande des Bandes erreicht, hier erfährt es zufolge der Bragg'schen Reflexion eine Umkehrung seines Impulses und wird darauf durch das Feld verzögert, bis es am unteren Rand des Bandes ankommt. Und so würde sich dieses Spiel wiederholen, wenn nicht für das Elektron jedesmal beim Erreichen des oberen Bandrandes die Möglichkeit bestände, um durch das verbotene Intervall in das darüber gelegene Band hindurchzulecken. Der erste Faktor in W stellt die Anzahl der pendelnden Hin- und Hergänge im besetzten Band pro Zeiteinheit, der zweite Faktor, die Exponentialfunktion, die Leckwahrscheinlichkeit dar. Dieser zweite Faktor ist sehr schnell mit F veränderlich und bringt mit sich, daß der Durchschlag bei einer innerhalb enger Grenzen liegenden Feldstärke, meist in der Nähe von 10^6 Volt/cm stattfindet. Mit diesem Werte und einem Werte von $a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm ist dann der erste Faktor, die Pendelzahl, etwa 10^{13} sec $^{-1}$.

Wir wollen uns nun die Frage stellen, inwiefern auch noch in einem flüssigen Isolator die Anwendung der Zenerschen Vorstellungen berechtigt ist. Verflüssigung bedeutet bekanntlich keine vollständige Aufhebung der regelmäßigen Lagerung der Atome. Vielmehr zeigen Beugungsbilder mit Röntgenstrahlen, daß in Gebieten mit Lineardimensionen von etwa fünf bis zehn Atomabständen auch in Flüssigkeiten noch von einer gitterähnlichen Atomanordnung gesprochen werden kann. Da andererseits in Festkörpern zufolge der Wechselwirkung zwischen den thermischen Gitterschwingungen und den Elektronen diese doch nach Abständen von der Größenordnung 10^{-6} cm Stöße erleiden, gilt das Blochsche Bild mit beinahe ebensoviel Recht in Flüssigkeiten wie in Festkörpern; eine Schlußfolgerung, die noch experimentell erhärtet wird durch die Tatsache, daß die elektrische Leitfähigkeit von Metallen beim Schmelzen sich nur um einen Faktor von der Größenordnung 1 ändert. Es erscheint daher erlaubt, die Zenerschen Betrachtungen auch auf Flüssigkeiten zu übertragen.

Was ein experimentelles Studium des Durchschlags an Flüssigkeiten betrifft, ist zunächst zu bemerken, daß man hier die Gefahr submikroskopischer Risse vermeidet, die bei Kristallen der Erzielung einwandfreier Ergebnisse im Wege steht. Für einen Vergleich mit der Theorie wird man

natürlich vorzugsweise Stoffe mit einfacher Struktur benutzen, und in diesem Sinne dürften die verflüssigten Edelgase besonders geeignet sein, die ja Atome mit kugelsymmetrischem Kraftfelde besitzen, und bei denen außerdem eine Störung der Messungen durch Feuchtigkeit nicht auftritt. Von Herrn I. van der Vooren wurden deshalb auf meine Veranlassung im hiesigen Institut Durchschlagmessungen an flüssigem Argon ausgeführt¹⁾. Sie ergaben einen Wert der Durchschlagfeldstärke von $1,0 \cdot 10^6$ Volt/cm. Mit einem Wert von $a = 3,4 \cdot 10^{-8}$ cm für den mittleren Atomabstand liefert die Gleichung (1) den Wert

$$\frac{V^2}{n} = 2,7,$$

wenn V in Volt ausgedrückt wird. Nun ist n , die Ordnung der Bragg'schen Reflexion für das verbotene Intervall zwischen den besetzten und den unbesetzten Zonen, hier wohl gleich 3 anzusetzen, da ja die Hauptquantenzahl der äußersten Elektronen im Argonatom diesen Wert hat. Man kommt damit auf einen Wert von V von etwa 3 Volt.

Leider ist die Breite des verbotenen Intervalls bei Argon experimentell nicht bekannt. Es liegen jedoch bei Xenon Messungen von McLennan und Turnbull²⁾ vor, welche zeigen, daß die in der gasförmigen Substanz bei etwa 1400 Å gelegenen Resonanzlinien sich bei Druckerhöhung zu einem Gebiet kontinuierlicher Absorption verbreitern, das sich im flüssigen Aggregatzustand bis zu etwa 2600 Å erstrecken kann. Diese Wellenlänge entspricht einer Energie von 4,7 Volt, die hier die Breite des verbotenen Intervalls darstellt.

Die Messungen an flüssigem Argon stellen die Anwendbarkeit der Zenerschen Theorie auf diesen Stoff also vermutlich nicht in Frage, da übrigens Gleichung (1) auch nur eine ungefähre Gültigkeit beansprucht. Messungen der Durchschlagfeldstärke und der Absorption an allen flüssigen Edelgasen wären zu einer weiteren Klärung der Verhältnisse beim elektrischen Durchschlag deshalb sicher sehr lehrreich. Auch dürfte es sich lohnen, festzustellen, ob zwischen Helium I und Helium II, was diese Eigenschaften betrifft, ein Unterschied besteht.

¹⁾ Ein ausführlicher Bericht hierüber erscheint demnächst im Physica.

— ²⁾ J. C. McLennan u. R. Turnbull, Proc. Roy. Soc. London (A) 129, 266, 1930.

Über die theoretische Bedeutung der Justi-Zicknerschen Versuche über Stromverzweigungen in Supraleitern¹⁾.

Von M. v. Laue.

(Eingegangen am 12. September 1941.)

Zwei induktiv gekoppelte, supraleitende Spulen sind parallel geschaltet, eine mit ihnen nicht gekoppelte, normalleitende Zuleitung führt ihnen einen Strom zu. Justi und Zickner haben dessen Verteilung auf die Spulen gemessen. Abschnitt 1 handelt von den daraus zu ziehenden Folgerungen, Abschnitt 2 untersucht, ob eine solche Anordnung etwaige, den Supraleitern verbliebene Widerstände aufdecken kann, kommt aber zu dem Schluß, daß sie keinen Vorteil gegenüber älteren Dauerstromversuchen bietet. Abschnitt 3 handelt vom Zusammenhang des unter 1. erwähnten Verteilungssatzes mit dem extremen Skin-Effekt an Supraleitern.

1. 1932 veröffentlichte ich²⁾ die Theorie für die Stromverteilung zwischen einer beliebigen Zahl parallelgeschalteter Supraleiter. Ist diese Zahl gleich 2, bedeuten L_{11} , L_{22} und L_{12} die Koeffizienten der Selbstinduktion und der gegenseitigen Induktion von ihnen (induktive Koppelung mit der gemeinsamen Stromzuführung soll nicht bestehen), und ist I die Stärke des zugeführten Stromes, so reduzieren sich die damaligen Formeln auf die folgenden:

$$i_1 = \frac{L_{22} - L_{12}}{L_{11} + L_{22} - 2L_{12}} I, \quad i_2 = \frac{L_{11} - L_{12}}{L_{11} + L_{22} - 2L_{12}} I. \quad (1)$$

Daß sie zutreffen, haben für den stationären Endzustand die in der Überschrift genannten Versuche mit ziemlicher Genauigkeit bestätigt. Der Theorie zufolge beanspruchen sie Gültigkeit für jeden Augenblick auch während der Zeit, da nach dem Einschalten der Strom I von Null bis zum stationären Endwert ansteigt.

Diese Formeln folgen aus den Induktionsgleichungen, wenn man in diesen die Widerstände gleich Null setzt. Und die Induktionsgleichungen gehen, wie altbekannt, aus dem Prinzip der kleinsten Wirkung hervor, indem man die Gesamtheit der induktiv gekoppelten Leiter als ein cyclisches System auffaßt, d. h. von der im Prinzip der kleinsten Wirkung vorkommenden Energie voraussetzt, daß nicht die Koordinaten q_α in ihr vorkommen,

¹⁾ E. Justi u. G. Zickner, Phys. ZS. **42**, 257, 1941. Den Inhalt der vorliegenden Arbeit trug der Verfasser am 18. Juli 1941 in der gemeinsamen Sitzung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin und der Deutschen Gesellschaft für technische Physik vor. — ²⁾ M. v. Laue, Phys. ZS. **33**, 793, 1932.

sondern nur deren Ableitungen, die „Geschwindigkeiten“ \dot{q}_α . Die q_α sind im vorliegenden Falle die Elektrizitätsmengen, welche von der Zeit 0 bis zur Zeit t durch jene Leiter geflossen sind, die \dot{q}_α sind also die Teilstromstärken i_α . Liegt zwischen den beiden Punkten, an denen die Stromverzweigung stattfindet, die Spannungsdifferenz E , so sagt das Prinzip

$$\int (\delta H + E \sum \delta q_\alpha) dt = 0, \quad (2)$$

und die aus diesem Variationsprinzip fließenden Eulerschen Gleichungen lauten:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial \dot{q}_\alpha} \right) = E.$$

Darin ist nun, sofern man an die magnetische Energie als die allein in Betracht kommende glaubt, bei zwei Zweigen

$$H = \frac{1}{2} (L_{11} i_1^2 + L_{22} i_2^2 + 2 L_{12} i_1 i_2) \quad (3)$$

zu setzen, und so erhält man sogleich die Induktionsgleichungen

$$\frac{d}{dt} (L_{11} i_1 + L_{12} i_2) = E, \quad \frac{d}{dt} (L_{21} i_1 + L_{22} i_2) = E, \quad (4)$$

aus denen (1) hervorgeht, sobald man noch die Bedingungen $i_1 + i_2 = I$ und $i_1 = i_2 = 0$ für $t = 0$ hinzunimmt.

In der Literatur aber spielt die Idee eine gewisse Rolle, der supraleitende Zustand unterscheide sich vom normalleitenden durch irgendeinen höheren Ordnungsgrad. Aus anderen Teilen der Physik kennt man Fälle, in denen zwischen verschiedenen Ordnungsgraden desselben Körpers ein Energieunterschied besteht. Wenn dem auch bei der Supraleitung so sein sollte, so liegt die Frage nahe, ob diese Ordnungsenergie pro Volumeneinheit von der Stromdichte, für einen ganzen Leiter also von der Stromstärke abhängt. Sie kann nur eine gerade Funktion der Stromstärke sein, weil Umkehr der Stromrichtung ihren Wert nicht ändern kann; sofern sie also eine analytische Funktion ist, läßt sie sich nach geraden Potenzen der Stromstärke entwickeln. Für zwei Ströme käme also zur magnetischen Energie H hinzu ein Term

$$H' = \frac{1}{2} (L'_{11} i_1^2 + L'_{22} i_2^2) + \frac{1}{4!} (M_{11} i_1^4 + \dots) \quad (5)$$

hinzu, und die Induktionsgleichungen wären zu ersetzen durch

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial (H + H')}{\partial \dot{q}_\alpha} \right) = E. \quad (6)$$

Wären hier die Glieder vierten und höheren Grades wirklich, so wären die Induktionsgesetze nicht mehr, wie in den Gleichungen (4), linear in i_1

und i_2 , daher auch i_1 und i_2 nicht mehr lineare Funktionen von I . Da aber die genannten Versuche die lineare Abhängigkeit der Teilströme vom Gesamtstrom mit großer Schärfe beweisen, so können in (5) nur quadratische Glieder vorkommen. Sind diese aber wirklich vorhanden, so treten in (4) zu den Induktionskoeffizienten L_{ii} die additiven Zusätze L'_{ii} ; und das muß man an Messungen der erwähnten Art merken. Die Versuche von Justi und Zickner lassen solche Zusätze aber nicht erkennen.

Wir schließen daraus, daß eine vom Strom abhängige Ordnungsenergie nicht existiert.

2. Man hat oft versucht, einen Rest von Ohmschem Widerstand bei den Supraleitern durch Beobachtung von Dauerströmen nachzuweisen. Deren Abklingzeit T sollte, wenn überhaupt ein Widerstand W vorhanden ist, sich aus diesem und der Selbstinduktion L nach der Formel

$$T = \frac{L}{W}$$

berechnen. Tatsächlich ist nie eine Bestimmung von T geglückt; man kann immer nur untere Grenzen dafür angeben, also obere Grenzen für W . Nun läge die Frage nahe, ob Beobachtungen an verzweigten Supraleitern vielleicht günstigere Aussichten bieten. Deswegen wollen wir auf Grund der Induktionsgleichungen für die unter 1 betrachtete Anordnung, aber unter der Voraussetzung, daß die Stromzweige noch geringe Widerstände w_1 und w_2 besitzen, die Stromstärken i_1 und i_2 in Abhängigkeit von der Zeit berechnen. Der Anfangszustand sei wiederum der stromlose, in welchem also $i_1 = i_2 = I = 0$ sind. Die normalleitende Stromzuführung habe den Widerstand W und die Selbstinduktion L . Zur Zeit $t = 0$ werde in sie eine zeitlich konstante elektromotorische Kraft E' eingeschaltet.

Die Induktionsgleichungen wenden wir erstens an auf die normalleitende Stromzuführung, zwischen deren Enden, den Verzweigungspunkten, eine noch unbekannte, zeitabhängige Spannung E liegt, zweitens auf die beiden Stromzweige. Diese Gleichungen lauten:

$$\left. \begin{aligned} L \frac{dI}{dt} + W I &= E' - E, \\ L_{11} \frac{di_1}{dt} + L_{12} \frac{di_2}{dt} + w_1 i_1 &= E, \\ L_{21} \frac{di_2}{dt} + L_{22} \frac{di_1}{dt} + w_2 i_2 &= E. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Man eliminiert aus ihnen E , indem man die erste zu den beiden anderen addiert. Setzt man noch

$$L_{ik} + L = M_{ik}, \quad (8)$$

so folgt wegen $L = i_1 + i_2$ auf diese Art:

$$\left. \begin{aligned} M_{11} \frac{di_1}{dt} + M_{12} \frac{di_2}{dt} + (W + w_1) i_1 + W i_2 &= E', \\ M_{21} \frac{di_1}{dt} + M_{22} \frac{di_2}{dt} + W i_1 + (W + w_2) i_2 &= E'. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Die stationären Lösungen dieses Gleichungssystems lauten (entsprechend den Kirchhoffschen Regeln):

$$i_1 = \frac{E'}{W \left(1 + \frac{w_1}{w_2}\right) + w_1}, \quad i_2 = \frac{E'}{W \left(1 + \frac{w_2}{w_1}\right) + w_2}. \quad (10)$$

Die allgemeine Lösung entsteht, wenn man hierzu die allgemeine Lösung der durch Nullsetzen von E' homogen gemachten Gleichungen (9) addiert.

Diese aber findet man durch den Ansatz

$$i_1 = \alpha_1 e^{-\nu t}, \quad i_2 = \alpha_2 e^{-\nu t}. \quad (11)$$

Mit ihm ergeben die homogenen Gleichungen (9):

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 (-\nu M_{11} + W + w_1) + \alpha_2 (-\nu M_{12} + W) &= 0, \\ \alpha_1 (-\nu M_{21} + W) + \alpha_2 (-\nu M_{22} + W + w_2) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Nullsetzen der Determinante liefert für ν die Gleichung

$$\nu^2 - 2a\nu + b^2 = 0 \quad (13)$$

mit dem Koeffizienten

$$a = \frac{M_{11} w_1 + M_{22} w_2 + (M_{11} + M_{22} - 2M_{12}) W}{2(M_{11} M_{22} - M_{12}^2)}, \quad (14)$$

$$b^2 = \frac{W(w_1 + w_2) + w_1 w_2}{M_{11} M_{22} - M_{12}^2}.$$

Die beiden Wurzeln sind:

$$\nu = a - \sqrt{a^2 - b^2}, \quad \nu' = a + \sqrt{a^2 - b^2}. \quad (15)$$

Diese Formeln vereinfachen sich erheblich, sobald wir davon Gebrauch machen, daß w_1 und w_2 gegen W jedenfalls außerordentlich klein sind. Dann wird nämlich

$$a = \frac{1}{2} W \frac{M_{11} + M_{22} - 2M_{12}}{M_{11} M_{22} - M_{12}^2}, \quad b^2 = \frac{W(w_1 + w_2)}{M_{11} M_{22} - M_{12}^2}, \quad (16)$$

also $b^2 \ll a^2$. Aus (15) folgt dann wegen (8)

$$\nu = \frac{b^2}{2a} = \frac{w_1 + w_2}{M_{11} + M_{22} - 2M_{12}} = \frac{w_1 + w_2}{L_{11} + L_{22} - 2L_{12}}, \quad \nu' = 2a. \quad (17)$$

Setzt man den ersten dieser Werte in (12) ein, so wird $\alpha_1 = -\alpha_2$, also nach (11) $i_1 = -i_2$. Der Abklingvorgang mit der Relaxationszeit ν^{-1} betrifft folglich einen in den Leitungszweigen 1 und 2 kreisenden Ringstrom. Da der

Widerstand in diesem Ringe $w_1 + w_2$, die Selbstinduktion aber, wie man an (8) mit $i_2 = -i_1$ sieht, gleich $L_{11} + L_{22} - 2L_{12}$ ist, ist diese Zeit genau so groß, als ob die Zuleitung fehlte. Der Abklingvorgang mit der Relaxationszeit ν'^{-1} hingegen ist von den Widerständen w_1 und w_2 nach (17) und (16) unabhängig. Weiter ist $\nu^{-1} \gg \nu'^{-1}$.

Beide Abklingvorgänge setzen ein, sobald die elektromotorische Kraft E' eingeschaltet wird, und zwar überlagern sie sich den stationären Werten (10) mit solcher Stärke, daß die Anfangsbedingungen $i_1 = i_2 = 0$ erfüllt werden. Ist der Vorgang mit der kürzeren Relaxationszeit ν'^{-1} abgeklungen, so hat sich der in den Gleichungen (1) beschriebene Zustand hergestellt. Dieser aber geht nach unseren Formeln erst in Zeiten, die ein Vielfaches der viel längeren Relaxationszeit ν^{-1} sind, in die Kirchhoffsche Verteilung (10) über.

Weil nun ν genau so groß ist, als wenn gar keine Zuleitung da wäre, bieten Dauerbeobachtungen über die Stromverteilung keinen Vorteil gegenüber den schon ausgeführten Dauerstrombeobachtungen in einem supraleitenden Ring.

3. Der Verteilungssatz (1) hat eine enge Beziehung zur Stromverdrängung aus dem Innern von Supraleitern. Obwohl bekannt ist, daß dieser extreme Skin-Effekt auf Induktionswirkungen beruht, möchten wir dieses sehr anschauliche Beispiel dafür hier einmal durchrechnen.

Wir denken uns einen supraleitenden Hohlkörper beliebiger Gestalt, in ihm einen zweiten Supraleiter, der mit dem äußeren an zwei Stellen supraleitend zusammenhängt. Zwischen diesen Stellen fließt im äußeren Leiter der Strom i_1 , im inneren i_2 . Zu denselben Stellen führt eine nur der Einfachheit wegen auch als supraleitend angenommene Leitung, welche den Strom $i_1 + i_2$ zurückleitet.

Die magnetische Energie, deren Dichte $\frac{1}{8\pi} \mu \mathfrak{H}^2$ beträgt, liegt zum Teil im Innern des Hohlkörpers. Da hier das Magnetfeld des Stromes i_1 abgeschirmt ist, hängt sie nur von i_2 ab, und wir können sie gleich $\frac{1}{2} B i_2^2$ setzen. Der Rest der magnetischen Energie hat seinen Sitz außerhalb des Hohlkörpers. Führen wir für dieses Feld die mehrwertige Potentialfunktion φ ein, so ist ihr Betrag

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi} \int \mu \mathfrak{H}^2 d\tau &= -\frac{1}{8\pi} \int \mu (\mathfrak{H}, \text{grad } \varphi) d\tau, \\ &= \frac{1}{8\pi} \int \varphi \operatorname{div} (\mu \mathfrak{H}) d\tau - \frac{1}{8\pi} \int \varphi \mu \mathfrak{H}_n d\sigma; \end{aligned}$$

Weil $\operatorname{div}(\mu \mathfrak{H}) = 0$ ist, verschwindet das Raumintegral, und weil an den Oberflächen der Supraleiter überall $\mathfrak{H}_n = 0$ ist, fällt der Anteil dieser Flächen am Flächenintegral fort. Dieses ist aber auch über die Ampéresche Fläche zu erstrecken, welche den doppelt zusammenhängenden Außenraum in einen einfach zusammenhängenden verwandelt. An ihren beiden Seiten unterscheidet sich φ um $\frac{4\pi}{c} (i_1 + i_2)$. So ist jene Energie also

$$\frac{1}{8\pi} \int \mu \mathfrak{H}^2 d\tau = \frac{1}{2c} (i_1 + i_2) \int \mu \mathfrak{H}_n d\sigma.$$

Danach ist \mathfrak{H} überall gleich 0, wenn $(i_1 + i_2)$ gleich 0 ist. Bilden wir aus zwei Feldern \mathfrak{H}' und \mathfrak{H}'' mit gleichem $(i_1 + i_2)$ das Differenzfeld $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}' - \mathfrak{H}''$, so ist für dieses jene Summe Null, also $\mathfrak{H} = 0$. Das Feld ist *eindeutig* durch $(i_1 + i_2)$ bestimmt. Andererseits ist \mathfrak{H}_n überall linear von i_1 und i_2 abhängig, folglich im vorliegenden Fall zu $(i_1 + i_2)$ proportional; die im Außenraum lokalisierte Energie hat also die Form $\frac{1}{2} A (i_1 + i_2)^2$, und die Gesamtenergie beträgt $\frac{1}{2} A (i_1 + i_2)^2 + \frac{1}{2} B i_2^2$. Vergleicht man dies mit der allgemeinen Gleichung (3), so erkennt man, daß $L_{11} = L_{12}$ ist.

Dies galt unter der Voraussetzung, daß die Stromstärken i_1 und i_2 sich unabhängig voneinander beliebig herstellen lassen (was auch durchaus möglich ist). Leiten wir aber in die zunächst stromlosen supraleitenden Körper durch jene Zuleitung einen Strom I , so muß sich dieser Strom auf den inneren und den äußeren Leiter gemäß den Gleichungen (1) verteilen. Dabei wird wegen der Gleichheit von L_{11} und L_{12} der innere Strom $i_2 = 0$. Und das entspricht ganz der Verdrängung des Stromes auf die Oberfläche des Supraleiters.

Insofern bestätigen die Versuche von Justi und Zickner die ja auch sonst wohlbegründete Anschauung, daß ein Supraleiter einen Flächenstrom trägt. Gäbe es aber eine stromabhängige Ordnungsenergie in den Supraleitern, so daß die Verteilung nicht wie in (1) allein von den Induktionskoeffizienten der Maxwellschen Theorie abhinge, so könnte schwerlich jene vollständige Stromverdrängung aus dem Innern an die Oberfläche stattfinden. Alle Erfahrungen, welche für die Stromverdrängung sprechen, sprechen somit gegen das Dasein solcher Ordnungsenergie.

Berlin-Dahlem, Max Planck-Institut, September 1941.

Die unteren Grenzen der Brennweite und des chromatischen Fehlers von magnetischen Elektronenlinsen.

Von O. Scherzer, zur Zeit im Wehrdienst.

(Eingegangen am 29. Oktober 1941.)

Die Brennweite und der chromatische Fehler von magnetischen Objektiven werden um so kleiner, je mehr sich das Feld in der Nähe des Objekts zusammen-drängt, je schroffer also das Magnetfeld auf den Bildraum zu abfällt. Die kleinsten erreichbaren Werte werden abgeschätzt. Sie erweisen sich als abhängig von einer charakteristischen Länge, die mit dem Herstellungsverfahren der Linsen zusammenhängt.

1. Die Beschränkungen in der Herstellung von Elektronenlinsen.

Für die Ausnutzung der durch die Elektronenoptik eröffneten Möglichkeiten ist die Verringerung der Abbildungsfehler von entscheidender Bedeutung. Während man in der Lichtoptik die Glassorten so wählen und die Glasflächen so schleifen kann, daß die Abbildungsfehler unwesentlich werden, lassen sich in der Elektronenoptik gewisse Werte der Abbildungsfehler nicht unterschreiten. Der Grund liegt in dem Zusammenwirken zweier Einschränkungen: dem Bestehen der Feldgleichungen für die abbildenden Felder und der Unmöglichkeit, beliebig kleine Blenden und Pol-schuhe herzustellen und zu justieren. Die erste Einschränkung verhindert die Beseitigung der Bildfehler bei vorgegebenem Höchstwert der Kraft-linienkrümmung; die zweite Einschränkung macht es unmöglich, durch geometrisch ähnliche Verkleinerung aller Linsenabmessungen die Bildfehler mit zu verkleinern. Während die durch die Feldgleichungen bedingte Einschränkung mathematisch leicht faßbar ist, läßt sich die Bedingung für die *Herstellbarkeit* eines Feldes nur unbefriedigend formulieren. Im Falle der magnetischen Linsen dürfte man der Wirklichkeit am nächsten kommen, wenn man annimmt, daß die durch

$$s = - \frac{H'}{H} \quad (1)$$

gegebene *Schroffheit der Feldänderung* für alle tatsächlich herstellbaren Linsen eine obere Grenze besitzt ¹⁾. H ist dabei die magnetische Feldstärke

¹⁾ Nullstellen von H , in denen s unendlich wird, kommen in den gebräuchlichen Objektiven nicht vor. Die Mithberücksichtigung von Unendlichkeitsstellen von s würde die Ableitungen unübersichtlicher machen, ohne das Ergebnis zu ändern.

auf der optischen Achse (z -Achse), der Strich bedeutet Differentiation nach z . Bezeichnen wir die obere Grenze von s mit $1/l$, so ist $l/100$ die Strecke, auf der sich im Gebiet der größten relativen Feldänderung die Feldstärke auf der Achse um 1% ändert. Die Länge l dürfte etwa von der Größenordnung der kleinsten Blendendurchmesser und -dicken sein, die der Mechaniker erreichen kann, ohne die Zentrierbarkeit zu beeinträchtigen; sie ist also ein Maß für die Feinheit der Mechanikerarbeit. Es wird sich zeigen, daß Brennweite und Bildfehler und damit letzten Endes auch das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops stark von dieser Länge abhängen.

2. Die kleinste erreichbare Brennweite.

Durch Kombination einer Sammel- und einer Zerstreuungslinse lassen sich in der Lichtoptik auch bei vorgegebenem Brechungsindex und vorgegebener Krümmung der Linsenflächen beliebig kleine Brennweiten erzielen. In der Elektronenoptik ist dieser Weg wegen des Fehlens von Zerstreuungslinsen nicht gangbar. Durch Kombination vorgegebener Sammellinsen lassen sich zwar beliebig kleine *negative* Brennweiten erreichen; die für Abbildungen ohne Zwischenbild erforderlichen *positiven* Werte der Brennweite sind aber nach unten beschränkt. Es ist daher sinnvoll, nach dem magnetischen Objektiv zu fragen, das unter der Nebenbedingung $s \leq 1/l$ die kleinste Brennweite ergibt.

Die Elektronenbahnen genügen der Gleichung

$$r'' + \frac{e H^2}{8 m U} r = 0. \quad (2)$$

Zwei ihrer Lösungen nennen wir r_α und r_γ , wenn sie in der Objektebene $z = 0$ den Bedingungen

$$r_\alpha = 0, \quad r'_\alpha = 1, \quad r_\gamma = 1 \quad (3)$$

genügen; die Anfangstangente von r_γ setzen wir später noch fest. Das Objektiv soll auf unendlich eingestellt sein. Im Unendlichen ist also $r_\alpha = f$, $r'_\alpha = 0$, $r'_\gamma = -1/f$.

Gehen wir im Sinne der Variationsrechnung von der Feldstärke H zu der etwas veränderten Feldstärke $H + h$ über; so entsteht aus (2) für die Variation ϱ von r_α die inhomogene Gleichung

$$\varrho'' + \frac{e H^2}{8 m U} \varrho = - \frac{e H h}{4 m U} r_\alpha \quad (4)$$

mit der Lösung¹⁾

$$\varrho = \frac{e r_\gamma}{4 m U} \int_0^z H h r_\alpha^2 dz - \frac{e r_\alpha}{4 m U} \int_0^z H h r_\alpha r_\gamma dz. \quad (5)$$

Wie wir die Feldstärke H aus der Schroffheit s ihrer Änderung berechnen können, so können wir auch ihre Variation h auf die Variation σ von s zurückführen. Es gilt ja nach (1):

$$H = H_0 e^{-\int_0^z s dz}; \quad h = H \left(\frac{h_0}{H_0} - \int_0^z \sigma dz \right). \quad (6)$$

Die Konstante h_0 bestimmt sich aus der Forderung, daß das Objektiv auch *nach* der Variation auf unendlich eingestellt sein soll. Physikalisch bedeutet dies, daß nach der Variation der Polschuhform, die den Übergang von s zu $s + \sigma$ veranlaßt hat, das Bild durch Nachregulieren des Stromes wieder scharfgestellt wird. Mathematisch bedeutet es $\varrho' = 0$ für $z = \infty$, also nach (5)

$$\int_0^\infty H h r_\alpha^2 dz = 0. \quad (7)$$

Da r_α asymptotisch gleich der Brennweite f ist, besagt der zweite Summand in (5)

$$\delta f = \varrho_\infty = - \frac{e f}{4 m U} \int_0^\infty H h r_\alpha r_\gamma dz. \quad (8)$$

Setzen wir h aus (6) in (7) und (8) ein und benutzen wir die Abkürzung...⁽⁻¹⁾ für die Integration von 0 bis z , so entsteht nach Elimination von h_0 und partieller Integration:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\delta f}{f} &= - \frac{e}{4 m U} \int_0^\infty \left[(H^2 r_\alpha r_\gamma)^{(-1)} - \frac{I_\gamma}{I_\alpha} (H^2 r_\alpha^2)^{(-1)} \right] \sigma dz; \\ I_\alpha &= \int_0^\infty H^2 r_\alpha^2 dz; \quad I_\gamma = \int_0^\infty H^2 r_\alpha r_\gamma dz. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Die $[\]$ ist stets positiv; man erkennt dies am einfachsten, wenn man über die Anfangstangente von r_γ so verfügt, daß $I_\gamma = 0$ wird. Die erste Gleichung (9) sagt damit aus: wie auch ein magnetisches Objektiv im einzelnen beschaffen sein mag²⁾, stets bringt eine örtliche Erhöhung der Schroffheit s

¹⁾ E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers. 3. Aufl., Berlin 1936, S. 183, Gleichung (11). — ²⁾ Wir haben bei der Ableitung nichts vorausgesetzt, als daß $r_\alpha \geq 0$ ist, daß also keine Zwischenbilder im Objektiv auftreten.

des Feldabfalls eine Verkürzung der Brennweite mit sich. Die *kleinste* Brennweite erhalten wir, wenn wir dem Feld überall die größte verabredungsgemäß zulässige Schroffheit $s = 1/l$ erteilen. Für ein solches Objektiv ist

$$H = H_0 e^{-\frac{z}{l}}. \quad (10)$$

Dieses Feld ist verhältnismäßig leicht zu verwirklichen, denn es entspricht dem Abklingen der Feldstärke in einem Abschirmzylinder. Nach Rebsch¹⁾ ist für ein solches Objektiv $f = 0,8l$. Wir haben somit das Ergebnis: *Die Brennweite eines magnetischen Objektivs kann den Wert 0,8 l nicht unterschreiten.*

3. Der Mindestbetrag des chromatischen Fehlers.

Das Fehlen elektronenoptischer Zerstreuungslinsen bewirkt für den chromatischen Fehler dieselben Unterschiede gegenüber der Lichtoptik wie für die Brennweite. Für den chromatischen Fehler des magnetischen Objektivs gilt²⁾:

$$\frac{df}{dU} = \frac{e}{8mU^2} \int_0^\infty H^2 r_a^2 dz. \quad (11)$$

Man erhält dies aus (5), wenn man bedenkt, daß nach (2) eine Erhöhung von U um 1% einer Verringerung von H um 0,5% gleichwertig ist, und daß für große z asymptotisch $q = \frac{z}{f} df$ wird.

Um das Minimum des chromatischen Fehlers zu finden, bilden wir die Variation von (11):

$$\delta \frac{df}{dU} = \frac{e}{4mU^2} \int_0^\infty (H h r_a^2 + H^2 r_a q) dz.$$

Der erste Summand unter dem Integranden kann wegen der Nebenbedingung (7) weggelassen werden. Ersetzt man q im zweiten Summanden durch (5), so läßt sich die Gleichung durch partielle Integration umformen in

$$\delta \frac{df}{dU} = -\frac{e^2}{16m^2U^3} \int_0^\infty [I_a r_\gamma - (H^2 r_a^2)^{(-1)} r_\gamma - I_\gamma r_a + (H^2 r_a r_\gamma)^{(-1)} r_a] H h r_a dz.$$

¹⁾ R. Rebsch, Ann. d. Phys. 31, 551, 1938, Tabelle 1. — ²⁾ A. Recknagel, Jahrb. der AEG-Forschung 7, 17, 1940, Gleichung (13); W. Glaser, ZS. f. Phys. 116, 56, 1940, Gleichung (15).

Die Abkürzungen I_α und I_γ sind dieselben wie in (9). Entnehmen wir h aus (6), wobei sich h_0 wieder aus (7) bestimmt, so erhalten wir nach partiellen Integrationen:

$$\left. \begin{aligned} \delta \frac{df}{dU} &= - \frac{e^2}{16 m^2 U^3} \int_0^\infty Q \sigma dz; \\ Q &= [I_\alpha - (H^2 r_\alpha^2)^{(-1)}] (H^2 r_\alpha r_\gamma)^{(-1)} + \\ &\quad + 2 \left(H^2 r_\alpha^2 \left[(H^2 r_\alpha r_\gamma)^{(-1)} - \frac{I_{\alpha\gamma}}{I_\alpha} \right] \right)^{(-1)}; \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$I_{\alpha\gamma} = \int_0^\infty H^2 r_\alpha^2 (H^2 r_\alpha r_\gamma)^{(-1)} dz. \quad (13)$$

Bei Objektiven ohne Zwischenbild ist Q im Integrationsbereich stets positiv. Man erkennt dies, wenn man $I_{\alpha\gamma} = 0$ setzt, was lediglich eine besondere Wahl der Anfangstangente von r_γ bedeutet. Dann ist $(H^2 r_\alpha r_\gamma)^{(-1)}$ für große z negativ, hat also irgendwo eine Nullstelle. Links von dieser Nullstelle ist offensichtlich $Q \geq 0$. Rechts der Nullstelle ist $Q' \leq 0$, wie man durch Differentiation bestätigt. Wegen des Verschwindens von Q im Unendlichen ist also auch rechts der Nullstelle $Q \geq 0$. Wir folgern somit aus (12): Jede Vergrößerung der Schroffheit s des Feldabfalles verkleinert den chromatischen Fehler. Ist die erreichbare Schroffheit beschränkt, so ist der chromatische Fehler für das Objektiv (10) am kleinsten, und zwar findet man aus (11) und den Gleichungen von Rebsch¹⁾ $\frac{df}{dU} = \frac{l}{2U}$. Dies ist also die untere Grenze des chromatischen Fehlers. Die obere Grenze wurde von Glaser²⁾ zu f/U abgeschätzt. Die Grenzen für den chromatischen Fehler sind also

$$\frac{f}{U} \geq \frac{df}{dU} \geq \frac{l}{2U}; \quad \frac{1}{l} = \left(- \frac{H'}{H} \right)_{\max} \quad (14)$$

4. Folgerungen.

Unsere Überlegungen zeigen, daß die Brennweite und der chromatische Fehler kleiner, die Abbildungsverhältnisse also günstiger werden, wenn das Feld von der Objektebene $z = 0$ ab so schroff wie möglich abnimmt. Nach einer zwar nicht strengen, aber durchaus einleuchtenden Abschätzung

¹⁾ R. Rebsch, a. a. O. Die Substitution $e^{-z/l} = x$ führt auf ein bekanntes Integral; s. etwa Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 2. Aufl., Berlin 1933, S. 214. — ²⁾ W. Glaser, ZS. f. Phys. 116, 56, 1940, Gleichung (27).

von Rebsch¹⁾ gilt dasselbe für den Öffnungsfehler. Das Bestreben, die Objektivlinsen der Elektronenmikroskope so klein wie möglich zu bauen, also das Feld möglichst zusammenzudrängen und damit auch die maßgebende Länge l zu verringern, kommt dieser Forderung weitgehend entgegen. Die Nullstelle von s , also das Maximum der magnetischen Feldstärke, sollte man jedoch nicht, wie es vielfach geschieht, in den Raum zwischen Objekt und Bild, sondern in den Raum zwischen Elektronenquelle und Objekt legen. Eine weitere Zusammendrängung des Feldes wird erreicht, wenn man den bildseitigen Polschuh so ausbildet, daß er sich als möglichst enger magnetischer Abschirmzylinder ein Stück weit in den Bildraum fortsetzt und dadurch den Abfall der Feldstärke verschärft.

Erwähnt sei noch, daß die Bildwölbung, die nach Voit²⁾ ebenfalls zu den unvermeidbaren Fehlern der magnetischen Linse gehört, sich anders verhält. Ihr unterer Grenzwert geht nicht mit l gegen Null. Eine grobe Abschätzung zeigt vielmehr, daß bei unbeschränkter Variation der Feldstärke gilt

$$\left| \frac{df}{dr_0} \right| = - \frac{df}{dr_0} > \frac{r_0}{100f}; \quad (15)$$

dabei ist f die (auf die optische Achse projizierte) Brennweite und r_0 der Abstand des Objektpunktes von der optischen Achse. Die weitestmögliche Zusammendrängung des Feldes in der Nähe des Objektes ist also nur solange vorteilhaft, als die Bildwölbung sich nicht störend bemerkbar macht.

¹⁾ R. Rebsch, a. a. O., Gleichung (4). Nach dieser Abschätzung soll für die Abhängigkeit der Brennweite vom Öffnungswinkel δ gelten

$$\left| \frac{df}{d\delta} \right| = - \frac{df}{d\delta} \geq \frac{l\delta}{2}.$$

Die von W. Glaser gegen diese Abschätzung vorgebrachte Feststellung (ZS. f. Phys. 117, 308, 1941), daß $C\delta/f < 0,25$ sein kann, ist gegenüber dem von Rebsch a. a. O. geführten Nachweis, daß $C\delta/f$ gegen Null gehen kann, nicht neu. Die Feststellung $C\delta/f \geq 0,25$ bezieht sich nur auf solche magnetische Linsen, die unter der Nebenbedingung $s \leq 1/l$ den Öffnungsfehler zum Minimum machen. — ²⁾ H. Voit, ZS. f. Instrkde. 59, 71, 1939, Gleichung (7). Unglücklicherweise steht in der Diskussion dieser Gleichung „konvex“ an Stelle von „konkav“. Leider findet sich der entsprechende Vorzeichenfehler in meiner Diskussion der Bildwölbung auf S. 39 der „Beiträge zur Elektronenoptik“ von H. Busch und E. Brüche.

Bemerkungen zur Theorie der Supraleitung.

Von A. Sommerfeld.

(Eingegangen am 9. September 1941.)

1. Über Welkers Theorie der Supraleitung¹⁾.

Sie beruht auf der Annahme einer Bahnumkehr-Energie, welche den Grundzustand der Leitungselektronen stabilisiert, derart, daß der Übergang aus diesem Zustand in die erlaubten höheren Zustände einen zusätzlichen Arbeitsaufwand erfordert. Die Bahnumkehr-Energie soll bei $T = 0$ am größten sein und bei zunehmendem T nach einem gewissen Gesetz schrumpfen, vgl. III, um bei $T = T_c$ (Übergangstemperatur) zu verschwinden. Physikalisch begründet wird diese Hypothese durch einen ungefähren Ordnungszustand der Elektronengeschwindigkeiten, ähnlich dem Ordnungszustand der Moleküllagen in einer quasikristallinen Flüssigkeit. Die Arbeit, die in diesem Ordnungszustand erforderlich ist, um die Geschwindigkeit eines Elektrons gegenüber den durchschnittlich entgegengerichteten Nachbarlektronen umzukehren, mißt die Größe der Bahnumkehr-Energie, vgl. II.

Aus diesen Annahmen folgt, wie Welker zeigt, für die Schwellwertkurve, d. h. die in der H, T -Ebene verlaufende Grenze zwischen der supraleitenden und der normalleitenden Phase größenordnungsmäßig

$$H_0 \sim 100 \text{ Gauß}, T_c \sim 1^\circ \text{ abs.} \quad (1)$$

$H = H_0$ ist die Ordinate der Schwellwertkurve für $T = 0$, $T = T_c$ ihr Schnittpunkt mit der Abszissenachse. Insbesondere weist Welker auf eine experimentell prüfbare Beziehung²⁾, vgl. I, Gleichung (38) hin

$$\frac{H_0}{J_c \sqrt{\gamma}} \sim 1. \quad (2)$$

γ ist der Koeffizient im Elektronenanteil der auf die Volumeneinheit bezogenen spezifischen Wärme des normalleitenden Zustandes. Geht man zur spezifischen Wärme des Grammatoms über, bezeichnet weiterhin *deren*

¹⁾ H. Welker, Über ein elektronentheoretisches Modell des Supraleiters, Sitzungsberichte der Bayer. Akad. d. Wiss. 1938, S. 115. Supraleitung und magnetische Austauschwechselwirkung, ZS. f. Phys. 114, 525, 1939. Über den Stand der Elektronentheorie der Supraleitung, Phys. ZS., Jahrg. 42, 1941 (im Druck). Im folgenden mit I, II und III zitiert. — ²⁾ Hier ist H_0 in Gauß, γ in erg/grad² zu messen, wobei die linke Seite von (2) dimensionslos wird.

Elektronenanteil mit γ und das Gramm-Atom-Volumen mit V , so ist das in (2) gemeinte γ zu ersetzen durch γ/V , Gleichung (2) also durch:

$$\frac{H_0 \sqrt{V}}{T_c \sqrt{\gamma}} \sim 1. \quad (3)$$

Welker bemerkt zu seiner Gleichung (2), daß die bisherigen experimentellen Ergebnisse leider nicht ausreichen, um diese Beziehung zu prüfen.

2. Die thermodynamische Beziehung von Gorter und Casimir und ihre Verwendung durch Kok.

Gorter und Casimir haben, in Verallgemeinerung eines Verfahrens von Ruttgers, einen Kreisprozeß studiert, aus dem sie, wenn die Schwellwertkurve bekannt ist, den Unterschied der spezifischen Wärmen im supraleitenden und normalleitenden Zustand

$$\Delta C = C_s - C_n \quad (4)$$

berechnen können. Dabei wird der zweite Hauptsatz für den Übergang von der normal- zur supraleitenden Phase und der Meissnersche Diamagnetismus ($B = 0$ im Supraleiter) zugrunde gelegt. Es ergibt sich¹⁾

$$\Delta C = \frac{V T}{8\pi} \frac{d^2 (H^2)}{dT^2}. \quad (5)$$

Aus dieser wichtigen Gleichung hat Kok²⁾ den Elektronenanteil der spezifischen Wärme des normalleitenden Zustandes berechnet unter folgenden Annahmen:

1. Die Schwellwertkurve sei eine gewöhnliche Parabel zweiter Ordnung mit horizontaler Anfangstangente.

2. Ein Elektronenbeitrag γT tritt nur in der normalleitenden Phase auf, nicht in der supraleitenden.

Die Parabelgleichung können wir schreiben

$$H = H_0 \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right), \quad (6)$$

da ja definitionsgemäß sein soll

$$\begin{aligned} H &= H_0, & \frac{dH}{dT} &= 0 \text{ für } T = 0, \\ H &= 0 & & \text{für } T = T_c. \end{aligned}$$

Aus (6) folgt

$$\frac{d^2 (H^2)}{dT^2} = - 4 \left(\frac{H_0}{T_c} \right)^2, \quad (6a)$$

¹⁾ C. J. Gorter u. H. Casimir, On Supraconductivity, *Physica* 1, 306, 1934. — ²⁾ J. A. Kok, Dissertation Leiden und *Physica* 1, 1103, 1934.

also aus (5)

$$\Delta C = - \frac{V T}{2 \pi} \left(\frac{H_0}{T_c} \right)^2. \quad (7)$$

Nach der Annahme 2. ist aber

$$C_s = D_s T^3, \quad C_n = D_n T^3 + \gamma T, \quad (8)$$

wobei wir die vom Metallgitter herrührenden Beiträge zu beiden spezifischen Wärmen in Debyescher Form, also proportional T^3 angesetzt haben. Wesentlich ist übrigens für das Folgende nur, daß diese Beiträge mit $T \rightarrow 0$ irgendwie stärker als die erste Potenz von T abnehmen. Aus (8) folgt mit Rücksicht auf (4)

$$\left(\frac{d \Delta C}{d T} \right)_{T=0} = - \gamma, \quad (9)$$

und daher aus (7)

$$\gamma = \frac{V}{2 \pi} \left(\frac{H_0}{T_c} \right)^2, \quad (10)$$

oder anders geschrieben

$$\frac{H_0}{T_c} \frac{\sqrt{V}}{\sqrt{\gamma}} = \sqrt{2 \pi}. \quad (10a)$$

Der Vergleich mit (3) zeigt, daß die dort unbestimmt gelassene universelle Konstante den Wert $\sqrt{2 \pi}$ haben soll, unter den allgemeinen Voraussetzungen der thermodynamischen Beziehung von Gorter-Casimir und unter den besonderen Annahmen von Kok.

Die Welkersche Gleichung (8), obzwar formal identisch mit der Kokschen Gleichung (10a), ist doch ihrer Bedeutung und Ableitung nach von dieser verschieden. Die Welkersche Gleichung ist *modellmäßig* abgeleitet; γ bedeutet darin nach I, Gleichung (36), wie in der Elektronentheorie der normalleitenden Metalle die Dichte der Energieniveaus an der Grenze der Fermi-Verteilung, welche Beziehung als experimentell bestätigt gelten kann. Dagegen ist γ bei Kok definiert durch unsere Gleichung (9), meint also zunächst eine *thermodynamisch berechnete* Größe, die dann nachträglich mit meiner ursprünglichen Formel für γ verglichen wird, wobei aber über die Zahl der freien Elektronen spezielle Annahmen gemacht werden müssen. Die Gleichungen (10) und (10a) enthalten, wenn die Kokschen Annahmen 1. und 2. zugegeben werden, nichts was über die Gorter-Casimirsche Beziehung hinausginge. Dagegen behauptet die Gleichung (8), wie oben bemerkt, eine Beziehung zwischen experimentellen Daten; es ist erfreulich, daß sie sich, wie hier gezeigt werden konnte, in den thermodynamischen, von Kok gezogenen Rahmen einfügt.

Es liegt in der Natur der Sache, daß direkte Messungen von γ fast nur bei Nicht-Supraleitern (z. B. Ag, Zn, Ni, Pt usw.) vorliegen. Eine Ausnahme macht Sn, wo Keesom und v. d. Ende die spezifische Wärme des normalleitenden Zustandes bis weit unter die Übergangstemperatur bei zusätzlichem Magnetfeld verfolgen und auf diesem Wege zu einer direkten Messung von γ gelangen konnten. Hier und bei Tl wurde auch direkt bestätigt (vgl. Kok, l. c.), daß die spezifische Wärme im supraleitenden Zustand ungefähr ein T^3 -Gesetz befolgt.

Die Koksche Annahme 2. ist vom Standpunkt der Welkerschen Theorie durchaus plausibel, da ja durch die hier geforderte Bahnumkehr-Energie die freie Beweglichkeit der Elektronen, auf der das γT -Glied beruht, eingeschränkt wird. Wollten wir die Annahme 2. trotzdem fallen lassen, so müßten wir in Gleichung (8) für C_s ein Glied $\gamma_s T$ hinzufügen und dementsprechend die rechte Seite von (9) ersetzen durch

$$-(\gamma - \gamma_s).$$

Statt Gleichung (10a) ergibt sich dann offenbar

$$\frac{H_0 \sqrt{V}}{T_c \sqrt{\gamma - \gamma_s}} = \sqrt{2\pi}. \quad (10b)$$

Dies würde sich von der Welkerschen Forderung kaum unterscheiden, wenn γ_s klein gegen γ ist.

Man kann auch die Koksche Annahme 1. fallen lassen und die Schwellwertkurve als Parabel höherer Ordnung ansetzen in der Form

$$H = H_0 \left(1 - \alpha \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 - \beta \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 + \dots \right). \quad (11)$$

Statt (6a) erhält man dann

$$\frac{d^2(H^2)}{dT^2} = -4 \frac{H_0^2}{T_c^2} \left(\alpha + \frac{3}{2} \beta \frac{T}{T_c} - \dots \right),$$

und statt (7) bzw. (9)

$$\begin{aligned} \Delta C &= -\frac{V T}{2\pi} \left(\frac{H_0}{T_c} \right)^2 \left(\alpha + \frac{3}{2} \beta \frac{T}{T_c} - \dots \right), \\ \left(\frac{d \Delta C}{dT} \right)_{T=0} &= -\frac{V}{2\pi} \left(\frac{H_0}{T_c} \right)^2 \alpha, \end{aligned}$$

da ja die höheren Glieder der Parabelgleichung für $T = 0$ keinen Beitrag liefern. Daraus folgt dann, analog zu (10a)

$$\frac{H_0 \sqrt{V}}{T_c \sqrt{\gamma}} = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}. \quad (10c)$$

Wir wollen aber bemerken, daß die verallgemeinerte Form (11) der Schwellwertkurve mit einem merklich von 1 abweichenden α eigentlich der Welker-

sehen Theorie in ihrer bisherigen Ausführung widerspricht. Christlein¹⁾ hat nämlich aus dem Welkerschen Modell die Form der Schwellwertkurve rechnerisch bestimmt. Er findet für kleine T eine Schmiegungsparabel mit einem nur sehr wenig von 1 verschiedenen α , nämlich

$$H = H_0 \left(1 - 0,95 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right);$$

eine merkliche Abweichung von der Parabelform tritt erst in der Nähe von $T = T_c$ ein, wo die Tangente an die Schwellwertkurve senkrecht zur Abszissenachse stehen soll. Überdies soll die betreffende Gleichung, in den reduzierten Variablen

$$\frac{H}{H_0} \quad \text{und} \quad \frac{T}{T_c}$$

geschrieben, universell, d. h. allen Supraleitern gemeinsam sein. Das ist nicht verwunderlich, weil die Welkersche Theorie nur die „quasi-kristalline Elektronenflüssigkeit“ behandelt und das Gitter der Metallionen, auf dem ja die individuellen Unterschiede der Metalle beruhen, außer acht läßt. Bei Berücksichtigung des letzteren läßt sich wohl eine allgemeinere Form der Schwellwertkurve nach Art von Gleichung (11) vorhersehen.

3. Neuere Messungen von Schwellwertkurven.

Eine wertvolle Arbeit von Misener²⁾ berichtet über genaue Messungen der Schwellwertkurve bei Hg, Tl und In. Es sind zwischen $T = 1$ abs. und $T = T_c$ etwa 100 Ordinaten der Kurve gemessen und durch ein Polynom von der Form

$$H = A - BT^2 - CT^3 + \dots \quad (12)$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate dargestellt worden. Bei Hg und Tl genügten vier Glieder, bei In mußte ein fünftes Glied hinzugenommen werden, um die Beobachtungen innerhalb ihrer Genauigkeitsgrenze wiederzugeben. Wir schreiben das Misenersche Resultat für Thallium in der reduzierten Form (11) an

$$H = H_0 \left(1 - 1,04 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 - 0,01 \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 + 0,05 \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right),$$

mit

$$H_0 = 170,67 \text{ Gauß}, \quad T_c = 2,392^\circ \text{ abs.}$$

¹⁾ Die als Dissertation verfaßte Arbeit konnte wegen des Krieges bisher nicht veröffentlicht werden. — ²⁾ A. D. Misener, Die spezifische Wärme von supraleitendem Quecksilber, Indium und Thallium, Proc. Roy. Soc. London (A) 174, 262, 1940.

Hier ist der Koeffizient α der Darstellung (11) merklich gleich 1 und die folgenden Koeffizienten sind nahezu Null. Wir haben also angenähert eine gewöhnliche Parabel, in Übereinstimmung mit Welker bzw. Christlein. Den Koeffizienten γ in der spezifischen Wärme berechnet Misener thermodynamisch nach Formel (9) zu

$$\gamma = 3,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{grad}^2} = 1,4 \cdot 10^4 \frac{\text{erg}}{\text{grad}^2}.$$

Wegen des experimentell nachgewiesenen T^3 -Gesetzes beim supraleitenden Tl (vgl. oben) besteht hier keine Unsicherheit bezüglich eines etwa abzuziehenden γ_s . Mit dem Grammatom-Volumen $V = 16,9$ ergibt sich die linke Seite von (10a) zu

$$\frac{170,7 \cdot \sqrt[3]{16,9}}{2,99 \sqrt[3]{1,4 \cdot 10^4}} = 2,44;$$

die rechte Seite von (10a) ist

$$\sqrt[3]{2\pi} \sim 2,50.$$

Wir haben also bei Tl eine volle Bestätigung der Welkerschen Theorie in ihrer gegenwärtigen einfachen Fassung.

Für Hg und In lauten die Misenerschen Resultate in reduzierter Form geschrieben

$$H = H_0 \left(1 - 0,82 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 - 0,37 \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 + 0,19 \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right),$$

$$H_0 = 412,58, \quad T_c = 4,167;$$

In

$$H = H_0 \left(1 - 0,63 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 - 0,98 \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 + 0,60 \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 - 0,02 \left(\frac{T}{T_c} \right)^5 \right),$$

$$H_0 = 269,18, \quad T_c = 3,368.$$

Die Abweichung von der gewöhnlichen Parabel ist bei Hg größer als bei Tl und bei In noch größer. Wegen des von 1 verschiedenen Wertes des Koeffizienten α ist die Welkersche Gleichung (10a) nicht erfüllt, sondern kommt nur die allgemeinere Gleichung (10c) in Frage, die aber keine Probe auf die Welkersche Theorie bedeutet, sondern bei thermodynamischer Berechnung von γ nach Gleichung (9) eine Identität ist. Es sei aber bemerkt, daß überraschenderweise die Gleichung (10c) mit den Misenerschen Daten zwar für Hg, aber nicht für In erfüllt ist, was auf eine Unstimmigkeit in diesen Daten hinweist.

Die lange Reichweite der regelmäßigen Atomanordnung in Mischkristallen.

Von B. L. van der Waerden in Leipzig.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1941.)

Die theoretischen Untersuchungen von Bethe¹⁾ und anderen²⁾ haben in Übereinstimmung mit der Erfahrung ergeben, daß gewisse Mischkristalle vom Typus AB , die aus zwei Komponenten A und B zu gleichen Teilen zusammengesetzt sind, sich unterhalb einer gewissen kritischen Temperatur T_c ganz anders verhalten als bei höheren Temperaturen. Der theoretische Grund dafür ist, daß unterhalb dieser Temperatur eine „Ordnung langer Reichweite“ herrscht, d. h. daß die Plätze immer in regelmäßiger Abwechslung mit A - und B -Atomen besetzt sind wie in nebenstehender schematischer Figur und daß diese Ordnung mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit über beliebig lange Entfernungen erhalten bleibt. Natürlich wird bei jeder von Null verschiedenen Temperatur wahrscheinlich eine gewisse Anzahl von Plätzen falsch besetzt sein, aber die Ordnung der übrigen Atome soll dadurch nicht durchbrochen werden.

A	B	A	B	A
B	A	B	A	B
A	B	A	B	A
B	A	B	A	B
A	B	A	B	A

Fig. 1.

In einem Gespräch neulich in Göttingen bezweifelte R. Becker die strenge Gültigkeit der langen Reichweite. Er meinte, es könne zwar Gebiete von einer gewissen Ausdehnung geben, in denen eine Ordnung der beschriebenen Art herrsche, aber es sei doch schwer denkbar, daß die Besetzung einer Atomstelle einen merklichen Einfluß auf die Besetzung einer anderen Stelle, 10^8 Atome weit entfernt, haben sollte.

Die Näherungsmethode von Bethe würde auch dann noch gelten, wenn die Ordnung nur eine mittellange Reichweite hätte. Eine schöne Untersuchung von Zernike³⁾ führt wirklich auf die lange Reichweite, jedoch stellt sie auch nur eine Näherung dar, beruhend auf der Annahme der Unabhängigkeit gewisser Wahrscheinlichkeiten, die in Wirklichkeit nicht unabhängig sind. Daher erscheint es nicht überflüssig, die Frage noch einmal in Angriff zu nehmen.

¹⁾ H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc. London (A) **159**, 552–575, 1935; vgl. dazu Fowler u. Guggenheim, ebenda **174**, 189–206, 1939. — ²⁾ Eine vorzügliche Übersicht über die ganze Literatur findet man bei Nix u. Shockley, Rev. of Modern Physics **10**, 1–71, 1938. — ³⁾ F. Zernike, Physica **7**, 565–585, 1940.

Im folgenden wird zunächst (Abschnitt 1) die lange Reichweite der Ordnung für Temperaturen unterhalb einer gewissen Grenze streng bewiesen. Die Methode beruht auf der Aufzählung aller möglichen Zustände und Bildung der Zustandssumme. Sie wird zunächst am einfachsten Fall eines ebenen quadratischen Gitters demonstriert und dann (Abschnitt 2) auf den Raum übertragen. In Abschnitt 3 wird die Anzahl der abweichend von der Gesamtordnung besetzten Gitterplätze abgeschätzt und gezeigt, daß diese mit erdrückender Wahrscheinlichkeit nur einen kleinen Bruchteil aller Plätze ausmachen.

Die hier benutzte kombinatorische Methode ergibt aber nicht nur eine strenge Begründung der schon bekannten langen Reichweite, sondern sie führt auch zu neuen physikalischen Ergebnissen. In Abschnitt 4 wird die Energie als Funktion der Temperatur für alle Temperaturen unterhalb der kritischen exakt berechnet. Das Ergebnis ist eine Potenzreihe nach aufsteigenden Potenzen des Boltzmann-Faktors

$$x = e^{-\frac{v}{kT}},$$

wobei v die für die Bindung der A -Atome an unmittelbar benachbarte B -Atome maßgebende „Bindungsenergie“

$$v = \frac{1}{2} (v_{AA} + v_{BB}) - v_{AB}$$

ist, die als positiv angenommen wird. Die Rechnung wird für ebene quadratische Gitter bis zu den Gliedern mit x^{12} durchgeführt. In Abschnitt 5 wird kurz angegeben, wie man entsprechende Reihenentwicklungen für räumliche Gitter gewinnen kann. Es würde sich lohnen, die Untersuchung für verschiedene Gitterformen genauer durchzuführen. Vielleicht wird dabei ein neues Licht geworfen auf die offene Frage, ob die spezifische Wärme bei der kritischen Temperatur stetig ist. Die Bethesche Näherung ergibt eine Unstetigkeit, die von Zernike nicht.

1. Beweis der langen Reichweite der Ordnung.

Es sei ein ebenes quadratisches Gitter vorgelegt, bestehend aus Atomen zweier Arten A und B . Das Gitter sei etwa 10^8 Atome lang und 10^8 Atome breit; die Gesamtzahl der Atome ist also $N = 10^{16}$. Die Apriori-Wahrscheinlichkeit, daß irgendein Platz im Gitter von einem Atom A (bzw. B) besetzt ist, sei $\frac{1}{2}$.

Mit Bethe gehen wir von der Annahme aus, daß nur die Kräfte zwischen unmittelbar benachbarten Atomen für das Zustandekommen der Ordnung maßgebend sind. Die Energie des völlig geordneten Grundzustandes, in

dem jedes A -Atom von lauter B -Atomen umgeben ist und umgekehrt, sei Null. Es gibt zwei solche Grundzustände, da man die Buchstaben A und B vertauschen kann. In einem abweichenden Zustand gibt jedes Paar gleicher Nachbarn einen Beitrag v zur Energie. Ein Zustand, in dem ζ Paare gleicher Nachbarn vorkommen, hat also die Energie ζv und daher im Vergleich zu einem der beiden Grundzustände die relative Wahrscheinlichkeit

$$e^{-\frac{\zeta v}{kT}} = x^{\zeta}.$$

Die Zustandssumme ist $\sum x^{\zeta}$, summiert über alle möglichen Besetzungen der N vorhandenen Plätze. Die relative Wahrscheinlichkeit irgendeiner Klasse von Zuständen erhält man, indem man die Summation auf diese Klasse beschränkt. Will man die absolute Wahrscheinlichkeit haben, so muß man durch die gesamte Zustandssumme dividieren.

Streng genommen, sollte man, wenn das Mischungsverhältnis 1:1 vorgegeben ist, nur über diejenigen Besetzungen summieren, bei denen je genau $\frac{1}{2}N$ Atome A und B vorkommen; jedoch lassen wir diese lästige Beschränkung lieber fallen. Wir werden nachher sehen, daß das für das Endergebnis nichts ausmacht.

Die lange Reichweite der Ordnung gilt nur, solange x genügend klein ist, d. h. für genügend tiefe Temperaturen. Um etwas Bestimmtes vor Augen zu haben, nehmen wir $x = \frac{1}{10}$ an; der Beweis gilt aber, wie leicht ersichtlich, für alle die Werte von x , die wesentlich kleiner als $\frac{1}{2}$ sind. *Es soll nun bewiesen werden, daß diejenigen Zustände, in denen die regelmäßige Anordnung des Grundzustandes nur in kleinen Gebieten von beschränkter Atomzahl durchbrochen ist, die weitaus größte Wahrscheinlichkeit für sich haben. Die Anzahl der Ausnahmegebiete mag groß sein, jedes von ihnen enthält aber höchstens 100 Atome und insgesamt umfassen sie weniger als ein Tausendstel aller Atome.*

Zum Beweis vergleichen wir jeden Zustand mit einem der beiden Grundzustände und schreiben bei jedem Atom, dessen Besetzung vom gewählten Grundzustand abweicht, ein w , bei jedem anderen ein r . Sollten die w in der Mehrzahl sein, so vertauschen wir die Bezeichnungen r und w . Eine „Bindung“, d. h. ein Paar benachbarter ungleicher Atome, liegt dann vor, wenn r an r oder w an w grenzt; die Bindung ist aufgehoben oder, wie wir sagen werden, „zerschnitten“, wenn r an w grenzt. Die Anzahl der zerschnittenen Bindungen ist ζ .

Rechnen wir nun zwei w -Atome zum gleichen w -Gebiet, wenn man sie durch einen Streckenzug über lauter w -Atome verbinden kann, so daß jede Strecke des Streckenzuges immer zwei benachbarte w -Atome verbindet,

so wird jedes w -Gebiet berandet von einem oder mehreren Polygonen aus lauter senkrechten und wagerechten Kanten, von denen jede gerade eine Bindung zerschneidet. Die Gesamtlänge dieser Polygone ist wieder ζ . Ist das Diagramm dieser Polygone gegeben (siehe Fig. 2), so ist dadurch der Zustand des Kristalls zweideutig bestimmt, da man dann nur noch die beiden Atomarten A und B vertauschen kann. Statt Zustände zu zählen, zählen wir also Polygondiagramme. Die Kanten dieser Polygone verlaufen, wie die Figur zeigt, nicht von Gitterpunkt zu Gitterpunkt, sondern immer in der Mitte zwischen zwei Gitterpunkten senkrecht zu ihrer Verbindungslinie.

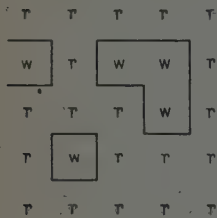


Fig. 2.

Satz 1. Die Anzahl der möglichen geschlossenen Polygone von der Länge y im Gitter ist höchstens $N \cdot 3^y$.

Beweis. Wir wählen einen beliebigen Ausgangspunkt des Polygons; dafür gibt es nur N Möglichkeiten. Von hier aus sind vier wagerechte oder senkrechte Kanten möglich. Sind bereits einige aufeinanderfolgende Kanten vom Ausgangspunkt ausgezogen, so kann man jeweils in höchstens

drei Richtungen fortfahren. Die letzte Kante aber, die zum Ausgangspunkt zurückführen soll, ist jeweils eindeutig bestimmt. Somit ist die Anzahl der Möglichkeiten höchstens

$$N \cdot 4 \cdot 3^{y-2} \cdot 1 = \frac{4}{9} N \cdot 3^y < \frac{1}{2} N \cdot 3^y.$$

Bemerkung 1. Die Anzahl der offenen Polygone, die am Rande des Kristalls anfangen und aufhören, ist sehr viel kleiner, da man für den Anfangspunkt nur $4\sqrt{N}$ statt N Möglichkeiten hat. Dadurch, daß in der obigen Abschätzung der Faktor $\frac{4}{9}$ durch $\frac{1}{2}$ ersetzt wurde, ist soviel Spielraum gelassen, daß man diese offenen Polygone am Rande ruhig mitrechnen kann, ohne daß der Satz falsch wird. Die entsprechende Bemerkung gilt im folgenden überall dort, wo der Rand irgendwelche Komplikationen verursacht.

Bemerkung 2. Bei der obigen Abschätzung wird jedes Polygon nicht nur einmal, sondern $2y$ -mal gezählt, da Anfangspunkt und Umlaufssinn willkürlich sind. Man darf also den Faktor $\frac{1}{2}$ in der Abschätzung durch $1/4y$ ersetzen.

Bemerkung 3. Empirisch habe ich gefunden, daß die Anzahl der Polygone von der Länge y für große y und sehr große N ungefähr proportional $N \cdot (2,2)^y$ ist.

Satz 2. Die gesamte relative Wahrscheinlichkeit $\sum x^i$ derjenigen Diagramme, in denen Polygone mit mehr als 40 Kanten vorkommen, ist kleiner als der $(2 \cdot 10^8)$ -te Teil der relativen Wahrscheinlichkeit der Diagramme, in denen keine solchen Streckenzüge vorkommen.

Beweis. Es möge in einem Diagramm k_1 Polygone von der Länge 41, ebenso k_2 von der Länge 42, ..., k_b von der Länge $40 + b$ geben, wo $40 + b$ die größte überhaupt mögliche Länge eines Polygons im Gitter ist. Läßt man alle diese Polygone mit Längen > 40 weg, so bleibt ein Diagramm aus Polygonen mit Längen ≤ 40 übrig. Die Gesamtlänge dieser kurzen Polygone sei l . Ist das Diagramm dieser kurzen Polygone gegeben, so ist die Zahl der Möglichkeiten der Hinzufügung der längeren Polygone bei gegebenen k_1, k_2, \dots, k_b nach Satz 1 höchstens

$$\frac{1}{k_1! k_2! \dots k_b!} (N 3^{41})^{k_1} \cdot (N 3^{42})^{k_2} \dots (N 3^{40+b})^{k_b}.$$

Multipliziert man diese Anzahl mit dem Boltzmann-Faktor

$$x^l + k_1 \cdot 41 + k_2 \cdot 42 + \dots + k_b (40 + b)$$

und summiert über alle möglichen k_1, k_2, \dots, k_b , so erhält man

$$\sum' \frac{x^l}{k_1! k_2! \dots k_b!} \{N (3x)^{41}\}^{k_1} \{N (3x)^{42}\}^{k_2} \dots \{N (3x)^{40+b}\}^{k_b},$$

wobei der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß der Term $k_1 = k_2 = \dots = k_b = 0$ auszulassen ist. Läßt man den Strich am Summenzeichen weg, so muß man, um den Fehler wieder gut zu machen, x^l subtrahieren. Setzt man noch $N \cdot (3x)^{41} = a$ und macht die Summe noch größer, indem man die Summationen ins Unendliche erstreckt, so erhält man

$$\begin{aligned} x^l \left\{ \sum_0^\infty \frac{a^{k_1}}{k_1!} \right\} \left\{ \sum_0^\infty \frac{a^{k_2}}{k_2!} (3x)^{k_2} \right\} \dots \left\{ \sum_0^\infty \frac{a^{k_b}}{k_b!} (3x)^{(b-1)k_b} \right\} - x^l \\ = x^l \{e^a e^{a \cdot 3x} e^{a(3x)^2} \dots e^{a(3x)^{b-1}} - 1\}. \end{aligned}$$

Für $x = \frac{1}{13}$ wird $3x = \frac{1}{4}$, also

$$e^{a + a \cdot 3x + a \cdot (3x)^2 + \dots} = e^a \left(1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4^2} + \dots\right) = e^{\frac{4}{3}a}.$$

Somit ist die gesuchte relative Wahrscheinlichkeit kleiner als

$$x^l \{e^{4/3 a} - 1\}.$$

Nun ist noch $a = N \cdot (3x)^{41}$ zu berechnen. Rechnet man mit Zehnerlogarithmen, so ist

$$\log a = \log N + 41 \log (3x) = 16 - 41 \log 4 < -8,68,$$

$$a < \frac{1}{4} \cdot 10^{-8}.$$

Die relative Wahrscheinlichkeit unserer Diagramme mit längeren Polygonen, die aus einem einzigen Diagramm ohne längere Polygone hervorgehen, ist also höchstens

$$x^l (e^{1/3} \cdot 10^{-8} - 1) < \frac{x^l}{2 \cdot 10^8},$$

während dieses Diagramm selber die relative Wahrscheinlichkeit x^l hat. Durch Summation über alle möglichen Diagramme ohne längere Polygone folgt die Behauptung des Satzes 2.

Aus Satz 2 folgt, daß Polygone mit mehr als 40 Kanten praktisch nicht vorkommen: ihre absolute Wahrscheinlichkeit ist kleiner als $\frac{1}{2} \cdot 10^{-8}$. Wenn aber der äußere Rand eines w -Gebietes nur 40 Kanten haben darf, so sind Länge und Breite des w -Gebietes zusammen ≤ 20 , also Länge mal Breite ≤ 100 . Das größtmögliche w -Gebiet hat also die Gestalt eines Quadrates mit der Seitenlänge 10 und umfaßt 100 Atome (bzw. wenn es sich am Rande befinden sollte, höchstens 400 Atome). Damit sind alle zu Anfang dieses Abschnitts aufgestellten Behauptungen bewiesen mit Ausnahme der einen, daß alle w -Gebiete zusammen nur einen Bruchteil aller Atome umfassen. Diese wird in Abschnitt 3 bewiesen werden.

Dem aufmerksamen Leser wird nicht entgangen sein, daß die Polygonlängenschranke 40 von der Kristallgröße $N = 10^{16}$ abhängt. Was das bedeutet, werden wir gleich in Abschnitt 3 untersuchen. Es sei aber jetzt schon bemerkt, daß die Temperatur, bei der die lange Reichweite gelten soll, durch die Voraussetzung $x = \frac{1}{12}$ bzw. $x < \frac{1}{3}$ bestimmt wird, also von N unabhängig ist. Ebenso ist der Prozentsatz der falsch besetzten Atomstellen, den wir in Abschnitt 3 abschätzen werden, von der Kristallgröße unabhängig.

2. Diskussion des Ergebnisses. Räumliche Gitter.

Die Wahrscheinlichkeit $\varepsilon < \frac{1}{2} \cdot 10^{-8}$ des vorigen Abschnitts wurde aus der Gleichung

$$\frac{4}{3} N \left(\frac{1}{4} \right)^{41} = \varepsilon$$

gewonnen, d. h. sie hängt von der Gesamtgröße des Kristalls ab. Wird N versechzehnfacht, so muß man den Exponenten 41 auf 43 erhöhen, damit dasselbe ε herauskommt; mit anderen Worten: die obere Schranke der praktisch vorkommenden Polygonlängen wächst wie $\log N$ mit wachsendem N . Dieser Effekt ist reell und nicht nur durch die grobe Abschätzung bedingt; denn wenn man sich ein größeres Kristallstück etwa aus 16 kleineren zusammengesetzt denkt, so werden zwar in einem bestimmten Teilstück

höchstwahrscheinlich nur Polygone mit höchstens 40 Kanten vorkommen, aber in einem der 16 Stücke kann vielleicht doch ein Polygon mit 42 Kanten vorkommen: die Wahrscheinlichkeit dafür ist ja 16mal größer als die für das einzelne Stück. Es ist aber klar, daß auch die w -Gebiete, die von diesen ganz seltenen längeren Polygonen umschlossen werden, die lange Reichweite der Ordnung im gesamten Kristall nicht stören. Der Umfang dieser w -Gebiete bleibt ja sehr mäßig, auch wenn man die Kristalle zu astronomischen Dimensionen anwachsen läßt.

Macht man die Annahme, daß das Mischungsverhältnis der Komponenten A und B genau 1 : 1 ist, so bedeutet das, daß von den oben abgezählten Diagrammen nur diejenigen beibehalten werden dürfen, die zu gleichen Anzahlen A - und B -Atome führen. Wir wollen nun überschlagen, welchen Einfluß diese Einschränkung auf die relativen Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Arten von Zuständen haben kann.

Überläßt man die Besetzung der Gitterplätze mit A - und B -Atomen ganz dem Zufall, so erhält man für die Anzahl der A -Atome den Mittelwert $\frac{1}{2}N$ und die Streuung $\frac{1}{2}\sqrt{N}$. Unter Berücksichtigung der Ordnungstendenz wird die Streuung etwas kleiner. Durch die Beschränkung auf das genaue Mischungsverhältnis 1 : 1 werden also die Anzahlen der Möglichkeiten und damit auch die relativen Wahrscheinlichkeiten höchstens im Verhältnis $\sqrt{2\pi N} : 1$ verkleinert. Diese Verkleinerung betrifft am stärksten diejenigen Zustände, die am weitesten von dem Zustand der völligen Ordnung entfernt sind, denn bei diesen ist die Streuung am größten. Das Wahrscheinlichkeitsverhältnis $\varepsilon < \frac{1}{2} \cdot 10^{-8}$ der Zustände mit und ohne lange Polygone kann somit durch die Einschränkung höchstens noch verkleinert werden. Das Ergebnis des Abschnitts 1 bleibt also gültig.

Wenn diese Plausibilitätsbetrachtung den Physikern nicht genügen sollte, so bin ich bereit, den vollständigen mathematischen Beweis meiner Behauptung zu erbringen. Er ist nur leider etwas umständlich.

Der in Abschnitt 2 gegebene Beweis beruht wesentlich darauf, daß die Größe $a = N(3x)^n$ mit wachsendem n exponentiell gegen Null strebt. Die Annahme $x = \frac{1}{12}$ ist also nicht wesentlich, sondern es kommt nur darauf an, daß $3x < 1$, also $x < \frac{1}{3}$ ist. Auf Grund der Bemerkung 3 zu Satz 1 wird man noch etwas weiter gehen können, etwa bis zur Grenze

$$(2,2) \ x = 1, \quad \text{d. h. } x = 0,46.$$

Für $x > 0,46$ wandelt sich das Bild vollständig: da nehmen die Wahrscheinlichkeiten der längeren Polygone mit wachsendem y nicht ab, sondern

zu. D. h. es werden jetzt die Zustände am wahrscheinlichsten, in denen beliebig lange Polygone und beliebig große w -Gebiete überall im Kristall vorhanden sind. Das bedeutet offensichtlich die Zerstörung der Ordnung langer Reichweite. Die kritische Temperatur T_c , bei der diese Ordnung verloren geht, ist ungefähr durch $x = 0,46$ gegeben.

Die Bethesche erste Näherung ergibt für die kritische Temperatur eines ebenen quadratischen Gitters $x_c = 0,5$, die zweite Näherung einen etwas kleineren Wert, während die Näherung von Zernike auf den zu großen Wert $x_c = 0,52$ führt.

Um die Sätze des Abschnitts 2 auf einfache kubische Gitter im Raum zu übertragen, muß man zunächst die Ebenen konstruieren, die die Verbindungslinien benachbarter Atome senkrecht halbieren. Diese Ebenen bilden wieder ein Gitter. Es kommt nun in erster Linie darauf an, wie groß die Anzahl der geschlossenen Flächen ist, die sich auf einer vorgegebenen Zahl von Quadraten dieses zweiten Gitters bilden lassen. Hier gilt analog zu Satz 1:

Satz 3. Die Anzahl der geschlossenen Flächen aus y Quadraten eines einfachen kubischen Gitters ist höchstens $N \cdot 3^y$, wo N die Anzahl der Zellen des Gitters ist.

Beweis. Jede solche Fläche kann aufgebaut werden aus einem Quadrat, einem angrenzenden Quadrat usw., so daß jedes neu hinzukommende Quadrat irgendwo an eine noch freie Kante eines vorangehenden Quadrates anstößt. Es ist nun leicht, eine Verabredung zu treffen, die jede Willkür in der Wahl dieser Kante ausschließt. Z. B.: Von den noch freien Kanten der schon vorhandenen Quadrate wähle man stets diejenige, deren Mittelpunkt erstens möglichst weit rechts, dann möglichst weit vorn und schließlich möglichst weit oben liegt. Ist diese Verabredung getroffen, so gibt es für die Wahl eines neu hinzukommenden Quadrates jeweils nur drei Möglichkeiten, da eine Kante schon festliegt und an sie insgesamt nur vier Quadrate anstoßen, von denen eines schon verbraucht ist. Für das erste Quadrat gibt es $3N$ Möglichkeiten, da die N Würfel des Gitters zusammen nur $3N$ in Betracht kommende Seitenflächen besitzen. Also ist die Anzahl der Möglichkeiten höchstens

$$3N \cdot 3^{y-1} = N \cdot 3^y.$$

Etwas komplizierter ist die Sache für das kubische raumzentrierte Gitter, da hier die Ebenen, die die Verbindungsstrecken unmittelbar benachbarter Atome senkrecht halbieren, kein Gitter bilden und überhaupt zur

Begrenzung der w -Gebiete ungeeignet sind. Man kommt aber durch folgende Überlegung zum Ziel: Es seien P und Q zwei Nachbaratome im Gitter. P ist dann die Ecke eines Würfels, dessen Mittelpunkt Q ist, und ebenso ist Q Ecke eines Würfels, deren Mittelpunkt P ist. Die Oberflächen der beiden Würfel durchsetzen sich in einem räumlichen Sechseck. Die Mitte M der Strecke PQ möge nun mit den Seiten dieses Sechsecks durch Dreiecke verbunden werden. Diese 6 Dreiecke bilden ein Flächenstück F . Da ein Punkt P jeweils 8 Nachbarn Q hat, so gehören zu ihm 8 solche Flächenstücke F , die eine oktaederartige Zelle begrenzen. Aus solchen Zellen nun sind die w -Gebiete zusammengesetzt; ihre Begrenzungen sind Flächen, die aus Flächenstücken F bestehen, und jedes von diesen zerschneidet wieder genau eine Bindung. An jeder Sechsecksseite stoßen genau 4 Flächen F zusammen; die obige Abzählung gilt also fast ungeändert und führt auf die Schranke $\frac{4}{3} N \cdot 3^v$ für die Anzahl der möglichen Begrenzungsflächen.

Nunmehr läßt sich auch der Beweis des Satzes 2 wörtlich auf kubische bzw. kubische raumzentrierte Gitter übertragen. Die kritische Temperatur fällt naturgemäß im Raum höher aus als in der Ebene. Nach der Betheschen Theorie (erste Näherung) ist die kritische Temperatur durch

$$x_c = 1 - \frac{2}{z}$$

gegeben, wo z , die Anzahl der Nachbarn, für einfache kubische Gitter = 6, für raumzentrierte = 8 ist. In Wirklichkeit ist x_c in beiden Fällen etwas kleiner.

3. Abschätzung der Anzahl der falsch besetzten Atomplätze.

Wir kehren zum ebenen Gitter zurück und setzen wieder $x = 3$ voraus.

Nachdem einmal feststeht, daß nur Polygone von einer beschränkten, verhältnismäßig kleinen Kantenzahl als Grenzen der w -Gebiete in Betracht kommen, ist es nicht mehr schwer, die wahrscheinlichste Anzahl der Polygone vorgegebener Länge y abzuschätzen.

Zunächst bemerken wir, daß die Kantenzahl y nur eine gerade Zahl sein kann. Denn jedes geschlossene Polygon berandet ein aus Quadraten bestehendes Gebiet; wenn nun die Anzahl dieser Quadrate etwa q ist, so haben diese zusammen $4q$ Seiten; unter diesen kommt jede innere, zwei Quadraten gemeinsame Seite zweimal vor; also bleibt für die Randseiten nur eine gerade Zahl übrig. Die möglichen Werte von y sind also $y = 4, 6, 8, \dots$ bis $y = 2m$. In dem in Abschnitt 1 betrachteten Fall ($x = \frac{1}{12}$) ist $2m = 40$.

Es mögen nun in einem Diagramm k_4 Vierseite, k_6 Sechseite, ..., k_{2m} Polygone von der Länge $2m$ vorkommen. Die Anzahl der Möglichkeiten für ein Vierseit ist N , da jedes solche gerade ein Atom einschließt. Ebenso ist die Zahl der Möglichkeiten für ein Sechseit $2N$, für ein Achtseit $7N$, für ein Zehnsseit $28N$, für ein Zwölfseit $124N$ usw., allgemein für ein y -Seit nach Satz 1 und Bemerkung 2 höchstens $N \cdot 3^y : 4y$.



Fig. 3.

Die Anzahl der möglichen Diagramme aus k_4 Vierseiten, k_6 Sechseiten usw. ist also höchstens

$$\binom{N}{k_4} \cdot \binom{2N}{k_6} \cdot \binom{7N}{k_8} \cdot \binom{28N}{k_{10}} \cdot \binom{124N}{k_{12}} \cdots \binom{3^{2m}N : 8m}{k_{2m}}.$$

In Wirklichkeit ist die Anzahl noch kleiner, da die Polygone sich weder gegenseitig durchkreuzen noch Strecken gemeinsam haben dürfen, und zwar wird diese gegenseitige Behinderung sich um so mehr fühlbar machen, je größer die Anzahlen k_4, k_6, \dots, k_{2m} sind.

Wir multiplizieren nun die gefundenen Anzahlen mit dem Boltzmann-Faktor

$$x^{4k_4 + 6k_6 + \dots + 2mk_{2m}}$$

und suchen diejenigen Werte von k_4, k_6, \dots, k_{2m} , für die die gefundenen relativen Wahrscheinlichkeiten am größten sind. Ersetzt man k_4 durch $k_4 + 1$, so kommt zum Produkt ein Faktor

$$\frac{N - k_4}{k_4 + 1} x^4$$

hinzu. Dieser Faktor wird nahezu $= 1$, wenn

$$(N - k_4) x^4 \sim k_4$$

oder

$$k_4 \sim \frac{N x^4}{1 + x^4} < N x^4$$

ist. Wird k_4 weiter vergrößert, so nimmt das Produkt

$$\binom{N}{k_4} x^{4k_4}$$

immer mehr ab und wird sehr bald verschwindend klein. Das gilt noch in erhöhtem Maße, wenn die gegenseitige Behinderung der Polygone in Rech-

nung gesetzt wird. In dieser Weise findet man für die wahrscheinlichen Werte $\hat{k}_4, \hat{k}_6, \hat{k}_8, \dots, \hat{k}_{2m}$ von $k_4, k_6, k_8, \dots, k_{2m}$ die Abschätzungen $\hat{k}_4 < N x^4$, $\hat{k}_6 < 2 N x^6$, $\hat{k}_8 < 7 N x^8$, $\hat{k}_{10} < 28 N x^{10}$, $\hat{k}_{12} < 124 N x^{12}$ allgemein

$$\hat{k}_y < \frac{3^y N}{4^y} x^y.$$

Die Wahrscheinlichkeit derjenigen Diagramme, in denen k_4, k_6, \dots, k_{2m} erheblich größer als $\hat{k}_4, \hat{k}_6, \dots, \hat{k}_{2m}$ sind, ist nach dem obigen verschwindend klein.

Wir können nun auch die Anzahl W der w -Atome, d. h. der falsch besetzten Plätze, abschätzen. Ein Vierseit umschließt nämlich nur 1 Atom, ein Sechseit 2 Atome, ein Achteit höchstens 4 Atome, allgemein ein $(2n)$ -Seit höchstens $(\frac{1}{2}n)^2$ Atome. Also gilt für W die Abschätzung

$$\begin{aligned} W &\leq \hat{k}_4 \cdot 1 + \hat{k}_6 \cdot 2 + \hat{k}_8 \cdot 4 + \dots + \hat{k}_{2m} \cdot \left(\frac{m}{2}\right)^2 \\ &< N x^4 + 2 \cdot 2 N x^6 + 4 \cdot 7 N x^8 + 12 \cdot 28 N x^{10} + 16 \cdot 124 N x^{12} + \\ &\quad + \sum_{n=7}^m \left(\frac{n}{2}\right)^2 \frac{N}{8n} (3x)^{2n}. \end{aligned}$$

Da die letztere Reihe konvergiert, können wir die obere Schranke m durch ∞ ersetzen. Die Reihe ist eine differenzierte geometrische Reihe mit der Summe

$$\sum = \frac{N}{32} \sum_7^\infty n (9x^2)^n = \frac{N}{32} (9x^2)^7 \left\{ \frac{9x^2}{(1-9x^2)^2} + \frac{7}{1-9x^2} \right\}.$$

Nimmt man etwa $x = \frac{1}{6}$ an, so wird $\sum < 2 N \cdot 10^{-5}$. In unserer Reihe für W überwiegt also das erste Glied bei weitem alle übrigen, und man erhält

$$W < 10^{-3} N.$$

Damit ist die in Abschnitt 1 aufgestellte Behauptung, daß bei tiefen Temperaturen nur ein kleiner Bruchteil aller Atomplätze ordnungswidrig besetzt sein kann, vollständig bewiesen. Wie man sieht, ist die gefundene Schranke für $W:N$ unabhängig von der Größe des Kristalls.

Man definiert die „weite Ordnung“ S

$$S = 1 - \frac{2W}{N}.$$

Zur praktischen Berechnung von S als Funktion der Temperatur ist es nötig, die Mittelwerte \hat{k} der Anzahlen k unter Berücksichtigung der gegenseitigen Behinderung der Polygone genauer auszuwerten. Das wird im nächsten Abschnitt geschehen.

4. Die Energie als Funktion der Temperatur.

Die Energie eines Zustandes, in dessen Diagramm k_4 Vierseite, k_6 Sechseite, k_8 Achtseite usw. vorkommen, ist durch

$$E = (4 k_4 + 6 k_6 + 8 k_8 + \dots) v$$

gegeben. Um den Mittelwert zu erhalten, von dem sich der genaue Wert E praktisch kaum entfernen wird, ersetzen wir k_4, k_6, \dots durch ihre Mittelwerte $\hat{k}_4, \hat{k}_6, \dots$. Man braucht nur die geschlossenen Polygone zu berücksichtigen, denn die offenen am Rande geben nur einen Beitrag proportional zu \sqrt{N} , der gegenüber N verschwindet.

Als erste Näherung legen wir die im vorigen Abschnitt gefundenen, etwas zu großen Werte

$$\hat{k}_4 \sim N x^4, \quad \hat{k}_6 \sim 2 N x^6, \quad \hat{k}_8 \sim 7 N x^8, \quad \hat{k}_{10} \sim 28 N x^{10}, \quad \hat{k}_{12} \sim 124 N x^{12}$$

zugrunde. Für kleine x , wo die Anzahlen \hat{k}_4 usw. klein gegen N sind und die gegenseitige Behinderung daher noch nicht viel bedeutet, ist die erste Näherung bereits sehr gut. In zweiter Näherung berücksichtigen wir nun die Beschränkung der möglichen Lagen eines Polygons durch das Vorhandensein der übrigen Polygone, wobei wir für die Anzahl dieser übrigen Polygone die erste Näherung zugrunde legen. Es zeigt sich, daß die zweite Näherung sich von der ersten nur in den Gliedern unterscheidet, die um einen Faktor von der Größenordnung x^4 kleiner sind als die erste Näherung. Während die erste Näherung zu große Werte gab, gibt die zweite zu kleine. So fortfahrend, erhält man für $\hat{k}_4, \hat{k}_6, \dots$ und damit auch für E Reihenentwicklungen nach aufsteigenden Potenzen von x^2 . Wir wollen diese Reihen bis zu den Gliedern mit x^{12} berechnen.

Ist ein Vierseit bereits gewählt, so sind nicht nur der Platz dieses Vierseits selbst, sondern auch die 4 benachbarten Plätze links, rechts, oben und unten, insgesamt also 5 Plätze, für weitere Vierseite gesperrt. — Ein Sechseit schließt 2 Atome ein und zu diesen benachbart sind noch 6 weitere. Ein Sechseit verbietet also einem Vierseit $2 + 6 = 8$ mögliche Plätze. — In derselben Weise findet man, daß ein Achtseit einem Vierseit 10, 11 oder 12 mögliche Plätze versperrt, je nachdem, welche von den drei in Abschnitt 3 angegebenen möglichen Gestalten (gewinkelt, langgestreckt oder quadratisch) das Achtseit hat. Wir müssen also, um weiter rechnen zu können, die Anzahl k_8 in drei Teile $g_8 + l_8 + q_8$, die Anzahlen der Achtseite der drei angegebenen Gestalten, aufspalten. In erster Näherung ist selbstverständlich

$$\hat{g}_8 = 4 x^8, \quad \hat{l}_8 = 2 x^8, \quad \hat{q}_8 = x^8.$$

Bringt man nun wie in Abschnitt 3 die Anzahl der Vierseite von k_4 auf $k_4 + 1$, so gibt es für das neu hinzukommende Vierseit nicht mehr $N - \hat{k}_4$, sondern nur noch

$$(N - 5 \hat{k}_4 - 8 \hat{k}_6 - 10 \hat{g}_8 - 11 \hat{l}_8 - 12 \hat{q}_8 - \dots)$$

mögliche Lagen. Die Bedingung der maximalen Wahrscheinlichkeit heißt also nicht mehr

$$(N - \hat{k}_4) x^4 = \hat{k}_4,$$

sondern

$$(N - 5 \hat{k}_4 - 8 \hat{k}_6 - 10 \hat{g}_8 - 11 \hat{l}_8 - 12 \hat{q}_8 - \dots) x^4 = \hat{k}_4. \quad (1)$$

Ersetzt man auf der linken Seite die $\hat{k}_4, \hat{k}_6, \dots$ durch ihre Werte in erster Näherung, so findet man in zweiter Näherung

$$\begin{aligned} \hat{k}_4 &= N (1 - 5 x^4 - 16 x^6 - 74 x^8 - \dots) x^4, \\ &= N (x^4 - 5 x^6 - 16 x^{10} - 74 x^{12} - \dots). \end{aligned}$$

In derselben Weise findet man

$$\left. \begin{aligned} \hat{k}_6 &= N (2 x^6 - 16 x^{10} - 46 x^{12} - \dots), \\ \hat{k}_8 &= N (7 x^8 - 74 x^{12} - \dots), \\ \hat{k}_{10} &= N (28 x^{10} - \dots), \\ \hat{k}_{12} &= N (124 x^{12} - \dots), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

wobei \hat{k}_8 sich aus den drei Bestandteilen

$$\hat{g}_8 = N (4 x^8 - 40 x^{12} - \dots),$$

$$\hat{l}_8 = N (2 x^8 - 22 x^{12} - \dots),$$

$$\hat{q}_8 = N (x^8 - 12 x^{12} - \dots)$$

zusammensetzt.

Die dritte Näherung für \hat{k}_4 wird erhalten, indem man diese Werte wiederum auf der linken Seite in (1) einsetzt. In dritter Näherung muß man aber auch folgenden Effekt berücksichtigen. Ein Vierseit versperrt den weiteren Vierseiten immer 5 Plätze, aber k Vierseite versperren deswegen noch nicht immer $5k$ Plätze, sondern unter Umständen auch weniger, weil ja zwei von ihnen einen Nachbarplatz oder gar zwei gemeinsam haben können. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein willkürlich herausgegriffenes Vierseitpaar einen bzw. zwei Nachbarplätze gemeinsam hat, ist, wie leicht ersichtlich, $\frac{4}{N}$ bzw. $\frac{4}{N}$; es werden sich also unter den $\binom{k}{2}$ Paaren, die man aus k Vierseiten bilden kann, durchschnittlich $\frac{4}{N} \binom{k}{2}$ solche Paare finden, die einen Nachbarplatz, und noch einmal ebensoviele, die je zwei Nachbarplätze gemeinsam haben. Die Zahl der für weitere Vierseite verfügbaren Plätze

ist also um

$$\left(\frac{4}{N} + 2 \cdot \frac{4}{N}\right) \binom{k}{2} = \frac{6k(k-1)}{N}$$

zu vermehren. Hier kann man für $k = \hat{k}_4$ und ebenso für $k - 1$ ruhig die erste Näherung $\hat{k}_4 = N x^4$ einsetzen, da es sich doch nur um ein kleines Korrekturglied von der Größenordnung x^{12} handelt. Statt (1) ergibt sich somit die Bedingungsgleichung

$$(N - 5 \hat{k}_4 - 8 \hat{k}_6 - 10 \hat{g}_8 - 11 \hat{l}_8 - 12 \hat{q}_8 + 6 N x^8) x^4 = \hat{k}_4.$$

Setzt man hier links die Werte der 2. Näherung ein, so findet man

$$\hat{k}_4 = N (x^4 - 5 x^8 - 16 x^{10} - 48 x^{12} - \dots). \quad (3)$$

Bei $\hat{k}_6, \hat{k}_8, \dots$ ändert die dritte Näherung in den Gliedern bis x^{12} nichts mehr; es bleibt also bei (2) und (3). Eine vierte Näherung würde sich erst in den Gliedern von x^{16} an auswirken und kann daher unterbleiben.

Schließlich erhält man für die mittlere Energie den Ausdruck

$$\begin{aligned} E &= (4 \hat{k}_4 + 6 \hat{k}_6 + 8 \hat{k}_8 + 10 \hat{k}_{10} + 12 \hat{k}_{12} + \dots) v, \\ &= N v (4 x^4 + 12 x^6 + 36 x^8 + 120 x^{10} + 448 x^{12} + \dots). \end{aligned}$$

Der Faktor $Nv = E_0$ ist gerade die Energiedifferenz zwischen dem Zustand der völligen Ordnung und dem der völligen Unordnung. Man hat also

$$E = E_0 (4 x^4 + 12 x^6 + 36 x^8 + 120 x^{10} + 448 x^{12} + 1524 x^{14} + \dots),$$

wobei das Glied $1524 x^{14}$ noch der Nachprüfung bedarf.

Berechnet man in genau derselben Weise die zweite Ordnung S , so erhält man

$$S = 1 - 2 \frac{W}{N} = 1 - 2 (x^4 + 4 x^6 + 17 x^8 + 76 x^{10} + 357 x^{12} + \dots).$$

Wir untersuchen nun, ob sich in diesen Formeln etwas ändert, wenn wir unserem statistischen Problem die Nebenbedingung hinzufügen, daß die Anzahl der A -Atome und der B -Atome einander gleich sein sollen, d. h. daß die von unseren Polygonen berandeten w -Gebiete alle zusammen gleich viele a - wie b -Stellen enthalten sollen¹⁾.

Wir spalten die Vierseitszahl k_4 in $k_a + k_b$, wobei k_a die Zahl der Vierseite ist, die eine a -Stelle, und k_b die Zahl derjenigen, die eine b -Stelle einschließen. Entsprechend verfahren wir für jede der Zahlen k_{2n} . Oben wurde der wahrscheinlichste Wert \hat{k}_4 von k_4 bestimmt. Es ist nun klar, daß die wahrscheinlichsten Werte von k_a und k_b je gleich $\frac{1}{2} \hat{k}_4$ sind; denn wenn die Verteilung der Vierseite auf die a -Stellen und b -Stellen dem Zufall

¹⁾ Unter einer a -Stelle verstehe ich einen solchen Gitterpunkt, der im Grundzustand mit einem A -Atom besetzt ist.

überlassen wird, so hat die gleiche Verteilung immer die größte Wahrscheinlichkeit für sich.

Genau so verhält es sich bei den längeren Polygonen, soweit sie nicht (wie z. B. die Sechsecke) ganz von selbst schon gleich viele a - wie b -Stellen umfassen.

Das heißt also: Der wahrscheinlichste Zustand, dessen Energie E wir oben ausgerechnet haben, erfüllt ganz von selbst schon die Nebenbedingung, daß die w -Gebiete gleich viele a - wie b -Stellen enthalten sollen. Fügt man diese Nebenbedingung ausdrücklich hinzu, so bleibt er der wahrscheinlichste.

5. Räumliche Gitter.

Die Übertragung unserer Rechnungen auf einfache kubische Gitter im Raum ergibt,

$$\hat{k}_6 = (x^6 - 7 x^{12} - 36 x^{16} + 64 x^{18} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{10} = (3 x^{10} - 36 x^{16} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{14} = (15 x^{14} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{16} = (3 x^{16} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{18} = (83 x^{18} - \dots) N,$$

$$E = E_0 (4 x^6 + 20 x^{10} - 28 x^{12} + 140 x^{14} - 352 x^{16} + 1252 x^{18} - \dots),$$

$$S = 1 - 2 (x^6 + 6 x^{10} - 7 x^{12} + 45 x^{14} - 96 x^{16} + 396 x^{18} - \dots).$$

Ebenso erhält man für kubische raumzentrierte Gitter, wie sie bei CuZn (β -Messing), AgZn und FeAl vorkommen:

$$\hat{k}_8 = (x^8 - 9 x^{16} - 64 x^{22} + 109 x^{24} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{14} = (4 x^{14} - 64 x^{22} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{20} = (28 x^{20} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{24} = (12 x^{24} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{26} = (148 x^{26} - \dots) N,$$

$$E = E_0 (4 x^8 + 28 x^{14} - 36 x^{16} + 280 x^{20} - 704 x^{22} - 292 x^{24} + 1924 x^{26} - \dots),$$

$$S = 1 - 2 (x^8 + 8 x^{14} - 9 x^{16} + 84 x^{20} - 192 x^{22} - 61 x^{24} + 592 x^{26} - \dots).$$

Diese Reihen konvergieren für alle x unter dem kritischen Wert x_c . Allerdings ist die Konvergenz in der Nähe der kritischen Temperatur sehr langsam. Es scheint, daß die Reihe für S (wenigstens im ebenen Fall) für $x = x_c$ auch noch konvergiert, und zwar zum Wert $S = 0$. Für $x > x_c$ aber verlieren unsere Reihenentwicklungen ihre Gültigkeit, was sich schon darin äußert, daß S negativ wird.

Die Bethesche erste Näherung für E stimmt, wenn man sie in eine Potenzreihe nach x entwickelt, in den ersten beiden Gliedern mit unserer exakten Reihe überein. Unser E/E_0 führt bei Bethe die Bezeichnung $(1 - \sigma)$ und wird durch die Formeln

$$x \sinh z \delta = \sinh (z - 2) \delta,$$

$$1 - \sigma = \frac{2 \sinh (z - 2) \delta}{\sinh (2z - 2) \delta \cosh z \delta}$$

definiert, in denen z die Anzahl der unmittelbaren Nachbarn eines Atoms im Gitter bedeutet ($z = 4$ für ebene quadratische Gitter, $z = 6$ für einfache kubische und $z = 8$ für kubisch-raumzentrierte Gitter). Durch die erstere Formel wird die Hilfsgröße δ als Funktion von x bestimmt, durch die zweite die Energie.

Unsere Methode leistet aber (unterhalb der kritischen Temperatur) mehr als die Bethesche. Durch die Angabe der Zahlen \hat{k} ist nämlich der wahrscheinlichste Zustand des Kristalls vollständig bestimmt: nicht nur die Energie, sondern alle auf die Ordnung bezüglichen Größen, Wahrscheinlichkeiten usw. kann man auf Grund der Kenntnis der Größen \hat{k} ausrechnen.

Oberhalb der kritischen Temperatur ist man auf andere Verfahren angewiesen. Die Betheschen Näherungen für diesen Bereich beruhen im Grunde auf die Betrachtung eines kleinen Kristalls, der nur aus wenigen Atomen besteht und einen freien Rand hat. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zwei Nachbarplätze im Innern dieses Kristalls gleich besetzt sind, wird ausgerechnet und gleich $\frac{1}{2} (1 - \sigma)$ gesetzt. In der ersten Näherung besteht der Kristall nur aus einem Atom und dessen unmittelbaren Nachbarn (oder aus nur zwei Atomen, was auf dasselbe hinauskommt), in der zweiten Näherung werden noch die Nachbarn der Nachbarn hinzugenommen. Eine solche Näherung ergibt stets einen zu großen Wert für E , da die Ordnungstendenz sich durch die Nähe des Randes nicht voll auswirken kann.

Man könnte nun auf den Gedanken kommen, in derselben Weise eine untere Grenze für E zu berechnen, indem man statt des Randes eine Periodizitätsbedingung einführt. Dadurch wird nämlich die Ordnungstendenz verstärkt und die Energie E herabgedrückt. Die Güte dieser Näherung könnte man oberhalb der kritischen Temperatur durch Vergleich mit den Betheschen oder ähnlichen Näherungen, unterhalb dieser Temperatur durch Vergleich mit der exakten Reihenentwicklung feststellen. Vielleicht gelingt es, in dieser Weise die Frage zu klären, ob die Kurve, die die Energie E als Funktion der Temperatur darstellt, bei der kritischen Temperatur einen Knick hat.

Zur Deutung der Quantenmechanik.

Von C. F. von Weizsäcker in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 20. Oktober 1941.)

Die Quantenmechanik hat die Beschreibung des experimentellen Vorgangs durch die klassische Physik zur methodischen Voraussetzung. Sie unterscheidet sich von der klassischen Physik nur durch den Verzicht auf die Objektivierung dieser Beschreibung. Die Anschaulichkeit und die Geltung des Kausalprinzips, welche für die klassische Physik charakteristisch sind, werden hierdurch nicht aufgehoben; sie finden nur eine andere Art der Anwendung. Die Endgültigkeit des quantenmechanischen Verzichts auf Objektivierbarkeit ist an die Endgültigkeit der klassischen Beschreibung der Experimente gebunden.

Die vorliegende Arbeit will die Deutung, welche der Quantenmechanik durch Heisenberg und Bohr gegeben worden ist, nicht erweitern oder abändern, sondern erläutern. Sie entspringt aus dem folgenden Bedürfnis: Die Frage nach der Deutung der Quantenmechanik, die in den letzten anderthalb Jahrzehnten viel diskutiert wurde, kann in drei Teilfragen zerlegt werden:

1. Was behauptet die Quantenmechanik eigentlich?
2. Sind diese Behauptungen auch für jede zukünftige Physik verbindlich?
3. Welche philosophischen Konsequenzen haben die Behauptungen der Quantenmechanik?

Allgemein zugegeben ist heute nur, daß die Deutung von Heisenberg und Bohr die erste Frage richtig beantwortet. Die Fragen 2 und 3 sind strittig. Es ist die Ansicht des Verfassers, daß diese beiden Fragen nicht getrennt gelöst werden können, d. h. daß schon die Frage nach der physikalischen Endgültigkeit der für die Quantenmechanik charakteristischen Abweichungen vom Weltbild der klassischen Physik in philosophische Probleme hineinführt. Die Bearbeitung dieser Probleme wird nun dadurch erschwert, daß die genaue Kenntnis der richtigen Antwort auf die Frage 1 nicht sehr verbreitet ist, und daß diese Antwort in einer Weise formuliert ist, die nicht immer unmittelbar Bezug nimmt auf diejenigen Fragen, die gerade vom philosophischen Gesichtspunkt aus gestellt zu werden pflegen. Die vorliegende Arbeit greift daher die Frage 1 und den physikalischen Teil der Frage 2 noch einmal auf und versucht, die an sich bekannten Antworten auf diese Fragen so zu formulieren, daß sie als Material für eine philosophische Untersuchung dienen können. Ansätze zu letzterer sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Man hat den Verzicht auf Anschaulichkeit und Kausalität als charakteristisch für die Quantenmechanik angesehen. Wir wollen daran erinnern, daß beides nur bedingt richtig ist, und daß der entscheidende Schritt mit dem Verzicht auf die volle „Objektivierbarkeit“ der Natur getan ist. Wir fragen uns schließlich, ob dieser Verzicht als endgültig angesehen werden muß.

1. *Anschaulichkeit*. Bekanntlich ist es schwer, dem Wort „anschaulich“ einen präzisen Sinn zu geben. Was man anschauen kann, das läßt sich leicht anschaulich schildern. Die Atome aber kann man bis heute nicht anschauen. Was bedeutet da eine „anschauliche Atomphysik“?

Die klassische Physik gilt als anschaulich, und vom Standpunkt der hier zu erörternden Frage aus mit Recht. Zwar läßt sie von der Fülle sinnlich gegebener Eigenschaften der Dinge nur einen kleinen Ausschnitt — im wesentlichen die geometrischen — als primäre Eigenschaften bestehen. Sie ist, bildlich gesprochen, eine Projektion der anschaulichen Welt auf eine Ebene reiner Begriffe. Aber es ist immerhin die anschauliche Welt, welche durch diese Projektion abgebildet wird. Wenn der Physiker irgendeinen anschaulich gegebenen Vorgang beschreibt, so tut er es mit den Mitteln der klassischen Physik; und wenn er einen nicht anschaulich gegebenen Vorgang mit den Mitteln der klassischen Physik beschrieben hat, so hat er ihn damit der Welt der Anschauung so nahe gebracht, wie das der Physik überhaupt möglich ist. Wir sagen in diesem Falle, er habe ein anschauliches Modell des Vorgangs gemacht.

Die Quantenmechanik faßt nun in der Tat nicht die Gesamtheit ihres Wissens über das Atom in einem anschaulichen Modell zusammen. Unser jeweiliges Wissen über ein atomares System wird mitgeteilt durch die Angabe eines Vektors im Hilbert-Raum, also einer unanschaulichen mathematischen Größe. Dieser Vektor ist aber lediglich die Formel der Zusammenfassung aller möglichen anschaulichen Erfahrungen, die der Physiker über das betreffende System gewinnen kann. In der Tat besteht jede konkrete Aussage, die überhaupt aus dem Hilbert-Vektor abgeleitet werden kann, in der Angabe der Wahrscheinlichkeit dafür, bei der Messung einer bestimmten *klassisch* definierten Größe einen bestimmten Wert zu erhalten. Diese Tatsache, die Bohr vor allem hervorgehoben hat, ist eine notwendige Bedingung dafür, daß die Quantenmechanik eine Erfahrungswissenschaft ist. Wir kennen den Zustand des Atoms nur durch das Experiment. Ein Experiment aber mündet stets in einer Sinneswahrnehmung, also in einem Vorgang der anschaulichen Welt. Die anschauliche Welt aber wird durch die

klassische Physik beschrieben. Daher kann auch jede empirische Aussage über das Atom nur in der Angabe einer mit Hilfe der klassischen Physik definierten Größe bestehen.

Es sei hervorgehoben, daß den Begriffen der Quantenmechanik damit nicht irgendeine unspezifizierte „Anschaulichkeit“, sondern die Zugehörigkeit zu den wohlbekannten Gedankensystemen der klassischen Physik auferlegt wird. Denn da in der anschaulichen Welt gerade die Newtonsche Mechanik, die Mayer-Carnot-Clausius'sche Thermodynamik, die Maxwell'sche Elektrodynamik usw. gilt, haben wir unsere Experimente eben mit diesen Disziplinen zu beschreiben. Es ist dabei für unsere Fragestellung, für welche die klassische Physik als ganze gegeben vorliegt, unwesentlich, daß auch in ihr wieder derartige Rückbeziehungen bestehen, indem z. B. die elektrischen Größen, die wir nicht unmittelbar sinnlich wahrnehmen, durch mechanische Messungen (Kraft auf einen Probekörper usw.) definiert sind. Insofern hat Bohr¹⁾ mit Recht bemerkt, daß die Symmetrie zwischen Wellen- und Korpuskelbild nicht ganz vollständig ist, sondern daß die Materie mehr korpuskularen, die Strahlung mehr Wellencharakter hat. Denn das Atom als Endprodukt der fortgesetzten Unterteilung von Materie ist uns in der klassischen Physik per definitionem als lokalisiertes Teilchen, die Strahlung durch die Zurückführung auf den Elektromagnetismus als Wellenvorgang eines grundsätzlich ausmeßbaren Feldes gegeben. Das Wellenbild der Materie und das Korpuskelbild der Strahlung sind hingegen Modelle im unten näher zu erläuternden Sinn, die erst dort in Funktion treten, wo die Beschreibung der Natur durch eine einheitliche anschauliche Vorstellung versagt; demgemäß gibt es keine quantenmechanische Observable, welche der Amplitude von Materiewellen oder dem Ort von Lichtquanten entspricht.

Man hat gefragt²⁾, wie mit Meßapparaten, die durchweg der klassischen Physik genügen, überhaupt eine von den Voraussagen der klassischen Physik abweichende Erfahrung gemacht werden könne. Hierauf könnte man generell antworten, daß für das Meßobjekt nicht zu gelten braucht, was für das Meßinstrument gilt. Es ist aber lehrreich, die Frage weiter zu verfolgen. Die klassische Physik beschreibt die anschauliche Welt, aber nicht nur diese. Manche Objekte sind durch Lage (Rückseite des Mondes, Inneres der Erde), Kleinheit (Zellen, Kolloidteilchen, Atome) oder andere Gründe unserer direkten Wahrnehmung entzogen. Auf Grund der Beobachtung anderer Objekte und Vorgänge, die mit den unwahrnehm-

¹⁾ N. Bohr, *Nature* 128, 691, 1931. — ²⁾ Vgl. z. B. H. Dingler, *ZS. f. d. ges. Naturw.* 6, 75, 1940.

baren kausal zusammenhängen, machen wir nun Hypothesen über jene unwahrnehmbaren Objekte, welche sich durch neue Erfahrungen zu gesicherten Modellen verdichten. Derartige Modelle, die ihre Objekte klassisch beschreiben, geben gewissermaßen an, wie die unsichtbaren Objekte aussehen würden, wenn man sie doch sehen könnte. In Wirklichkeit ist es übrigens kaum möglich, die Grenze zwischen dem Wahrgenommenen und dem Erschlossenen genau anzugeben. Durch die Reise Magellans wurde das Kugelmodell der Erde, durch das Mikroskop das Modell der Kleinlebewelt „anschauliche“ Wirklichkeit. Bei weiterer Steigerung des Auflösungsvermögens der Elektronenmikroskope würde man das abstrakteste Modell der neueren Physik, das Atom, sehen können; in der Wilson-Kammer sieht man es, wenn man so will, heute schon. Aber immerhin bleibt dieses „Sehen“ durch ein Instrument vermittelt, und die zur Herstellung und Benutzung des Instruments notwendigen Manipulationen bedeuten eine Veränderung der vorliegenden Bedingungen, welche möglicherweise eine volle Parallelisierung des indirekten „Sehens“ zum direkten ausschließen.

Eben dies ist in der Quantenmechanik entscheidend geworden. Zwar zeigte sich nicht eine technische Grenze der Vergrößerung; nach der Quantenmechanik ist zu erwarten, daß man eines Tages Atome und selbst Elektronen im Atom wird sehen können. Aber verschiedene Beobachtungen führten auf zwei Modelle derselben Sache, die einander logisch widersprachen. Diese Modelle sind übrigens nicht aus einer größeren Anzahl gleichwertiger Möglichkeiten herausgegriffen; sie bilden vielmehr eine vollständige Disjunktion. Folgt daraus, daß sich eine physikalische Realität an einem bestimmten Ort befindet, daß sie sich nicht zugleich an einem anderen Ort befinden kann, so nennen wir sie ein Teilchen, folgt dies nicht, so nennen wir sie ein Feld (und dies ist es ja, was wir mit dem ungenaueren Terminus „Welle“ meinen). In der Tat weisen die elementaren Dualismus-Experimente nichts anderes als die einander gegenseitig ausschließenden Eigenschaften der Lokalisierung und der Interferenzfähigkeit auf. Eine dritte anschaulich verifizierbare (also räumliche) Eigenschaft scheint es nicht zu geben.

Beide Modelle können der Anschauung experimentell zugänglich gemacht werden. Aber die Bestimmungsstücke, welche einem Objekt nach dem einen der beiden Modelle zukommen, können nicht beliebig genau festgelegt sein, weil dies der gleichzeitigen Gültigkeit des anderen Modells widerspräche. So folgt in der Tat die Unvollständigkeit der quantenmechanischen Zustandsbeschreibung und der damit zusammenhängende statistische Charakter der quantenmechanischen Prophezeiungen unmittelbar aus der Existenz der beiden komplementären Bilder. Könnte man z. B.

den Ort und den Impuls eines Teilchens gleichzeitig beliebig genau angeben, so könnte man nach der klassischen Physik seine Bahn vorausberechnen und damit die Voraussagen des Wellenbildes widerlegen. Für die Frage nach der Anschaulichkeit der Quantenmechanik ist hierbei entscheidend, daß man auf die Bahn die klassische Physik anwenden darf. Dies ist das anschaulich Plausible; es folgt aber auch streng aus der Quantenmechanik nach dem Satz von der Persistenz der klassischen Gesetze. Dieser Satz besagt, daß, wenn irgendeine klassisch definierte Größe durch Messung bekannt ist, auch alle die Folgerungen richtig sind, die man nach der klassischen Physik aus dieser Kenntnis ziehen kann. Die Quantenmechanik läßt also jedem klassischen Begriff seine volle Bedeutung; sie gibt nur Vorschriften darüber, wann er angewandt werden darf.

In diesem Sinne könnte man die Quantenmechanik als eine vollkommen anschauliche Naturbeschreibung bezeichnen. Nur die Auswahl der jeweils anzuwendenden anschaulichen Beschreibungsweise hängt von der experimentellen Anordnung ab, die wir getroffen haben. Durch diese Nicht-Objektivierbarkeit wird die Frage nach der Anschaulichkeit der Natur zweideutig: die Natur als Erscheinung ist anschaulich, denn sonst erschiene sie nicht; aber wir können die Anschauungsbruchstücke, welche die Erfahrung liefert, nicht mehr zu einem einheitlichen Modell einer anschaulichen „Natur an sich“ zusammensetzen.

2. *Kausalität.* Die klassische Physik bedient sich zur Vorausberechnung der kausalen Verknüpfung zwischen den Ereignissen. Da die Quantenmechanik die strenge Vorausberechnung teilweise durch statistische Voraussagen ersetzt, hat man von einem Versagen der Kausalität geredet. In Wirklichkeit ist die Quantenmechanik genau so sehr oder so wenig kausal, wie sie anschaulich ist, und aus denselben Gründen¹⁾.

Über die richtige Definition der Kausalität besteht fast soviel Unsicherheit wie über die der Anschaulichkeit. Für unser Problem genügt es wiederum, das Kausalprinzip in der Form zu benutzen, in der es für die klassische Physik charakteristisch ist. Es lautet dort etwa: „Ist der Zustand eines abgeschlossenen Systems in einem Zeitpunkt gegeben, so ist der Zustand in jedem früheren oder späteren Zeitpunkt eindeutig bestimmt“.

In diesem Prinzip des eindeutigen funktionalen Zusammenhangs der Ereignisse ist der Unterschied, den unser Bewußtsein zwischen Ursache und Wirkung zu machen pflegt, nicht enthalten. Es ist aber vielleicht nützlich, zu bemerken, daß viele im *Weltbild* der klassischen Physik fortgelassenen Züge

¹⁾ G. Hermann, Die naturphilosophischen Grundlagen der Quantenmechanik, Berlin 1935.

in der *Praxis* der klassischen Physik naiv verwendet werden. Dies gilt sowohl von Sinnesempfindungen und motorischen Erlebnissen wie von Begriffen. Ein Experiment besteht ja nicht nur in einer Zeigerablesung (oder allgemein einer Koinzidenzbeobachtung), sondern in erster Linie im Bau der Apparate. Diese aber beschreiben wir naiv-anschaulich: Schon allein die Materialien, aus denen wir sie herstellen, erkennen wir an Farbe, Geruch, Klebrigkeit usw., und wir begnügen uns zu wissen oder zu glauben, daß all diese Sinnesdaten Korrelate im geometrisch-mechanischen Weltbild haben, ohne sie stets angeben zu können. Ähnlich arbeiten wir naiv mit dem Ursachbegriff, indem wir etwa unsere Manipulationen beim Bau und Betrieb der Apparate als Ursachen und die dann beobachteten Vorgänge als Wirkungen bezeichnen. Diese Unterscheidung ist relevant, weil in der Tat der experimentierende Mensch einen Anfang der sonst ununterbrochenen Kausalketten der Physik setzt. Wir haben ja oben den Kausalsatz nur für abgeschlossene Systeme formuliert. Kann ein System nicht in hinreichender Näherung als abgeschlossen betrachtet werden, so muß man, um den Kausalsatz anwenden zu können, die mit dem System wechselwirkenden Dinge mit zum System rechnen. Dem ist nun bei einem von Menschen gebauten Apparat eine wenigstens für die Praxis unüberwindliche Schranke gesetzt. Denn die Physik besitzt keine kausale Beschreibung des Willensaktes, aus dem der Bau des Apparates resultierte. Ein abgeschlossenes System ist der Apparat erst, wenn er in Betrieb genommen ist; aus seinem Zustand in diesem Augenblick kann die Physik kausale Schlüsse nur auf die Zukunft, aber nicht auf die Vergangenheit ziehen. Dies alles ist für das klassische *Weltbild* nur von praktischer und nicht von prinzipieller Bedeutung, sofern man es wagt, den Menschen als physisches Objekt ebenfalls grundsätzlich dem Kausalsatz zu unterwerfen. Anders wird es in der Quantenmechanik. In ihr kann der Beobachter den Zustand der Natur nur unter Angabe der Bedingungen, unter denen er sie festgestellt hat, sinnvoll beschreiben. Er besitzt daher gar nicht die logische Möglichkeit, sich selbst als Objekt in das System einzubeziehen, da damit seine Aussagen überhaupt nicht mehr die Form quantenmechanischer Sätze hätten. Doch ist dies ein Vorgriff auf den Abschnitt 3, der hier nur zeigen sollte, daß die Quantenmechanik lediglich zum Weltmodell, nicht aber zur Praxis der klassischen Physik im Gegensatz steht.

Ein Apparat ist nur soweit zum Experimentieren geeignet, als in ihm das Kausalprinzip gilt. Es ist ja der Zweck des Übergangs von der bloßen Beobachtung zum Bau von Apparaten, mit genügender Genauigkeit definierte Anfangsbedingungen und abgeschlossene Systeme zu verwirklichen. Nur wenn z. B. im Mikroskop eine Kette eindeutiger Zusammenhänge vom Objekt zum Bild führt, kann man aus Lage und Gestalt des Bildes auf Lage und Gestalt des Objekts schließen. Diese völlig allgemeine Betrachtung gilt natürlich in der Quantenmechanik ebenso wie in der klassischen Physik. Man kann daher postulieren, daß auch in der Quantenmechanik im Meßapparat stets das Kausalgesetz gilt, und dieses Postulat wird erfüllt durch die Persistenz der klassischen Gesetze. Man kann daher, analog zu dem entsprechenden Satz über die Anschaulichkeit, sagen, daß auch in der Quantenmechanik nicht irgendein unspezifiziertes Kausalprinzip, sondern der strenge Kausalnexus der wohlbekannten Naturgesetze der klassischen

Physik gilt. Soweit die klassische Vorausberechenbarkeit versagt, ist nirgends in der Natur eine Kausalkette, die nach der klassischen Physik existieren müßte, abgebrochen, sondern die Art und Weise, in welcher der beobachtende Mensch definierte Anfangszustände hervorbringt, reicht nicht aus, um den Einzelzustand und somit — eben wegen des Kausalgesetzes — auch seine Folgezustände in einer vollständigen Weise zu determinieren. Und zwar hängt der statistische Charakter der Voraussagen an der Gleichberechtigung mehrerer komplementärer Fragestellungen und der Freiheit des Menschen, eine von ihnen auszuwählen: Kenne ich z. B. den Impuls eines freien Teilchens in einem Augenblick, so kenne ich ihn zu jeder anderen Zeit, ich kenne nur den Ort nicht; nichts hindert mich aber, im nächsten Augenblick nach dem Ort zu fragen. Man kann also sagen: Naturvorgänge sind soweit und nur soweit kausal, als man sie als objektive, von der Beobachtung unabhängige Abläufe beschreiben kann. Die Unbestimmtheit manifestiert sich stets nur an den Stellen der Wechselwirkung mit dem frei experimentierenden Menschen. Da wir aber nur durch diese Wechselwirkung Kenntnis von der Natur erhalten, ist die Unbestimmtheit unvermeidlich. Den genauen Sinn dieses Satzes analysieren wir im nächsten Abschnitt. Hier seien noch zwei Erläuterungen angefügt.

Daß ein Meßapparat notwendigerweise kausal funktionieren muß, bedingt, daß er seine Eignung als Meßapparat dort verliert, wo die quantenmechanische Unbestimmtheit einsetzt. Als Beispiel betrachten wir das Schema einer Lochkamera. Strahlung falle aus großem Abstand durch einen Schirm, der ein enges Loch hat, auf eine photographische Platte. Die Lage des Auftreffpunktes auf der Platte relativ zum Loch gibt die gesuchte Einfallsrichtung der Strahlung an. Dieser Schluß nach der geometrischen Optik (Korpuskelbild) ist solange richtig, als das Loch groß ist gegen die Wellenlänge der Strahlung. Anderenfalls tritt Beugung (Impulsunbestimmtheit der fliegenden Teilchen) auf, welche den Rückschluß aus dem Auftreffpunkt eines einzelnen der durchgehenden Strahlung angehörigen Teilchens auf die Einfallsrichtung illusorisch macht. Nun kann man allerdings das Beugungsbild ausmessen und aus der Lage seines Maximums die Einfallsrichtung bestimmen. Man geht damit zum Wellenbild über. Dies ist aber umgekehrt wieder nur solange möglich, als die Wellenintensität so groß ist, daß man von der korpuskularen Zusammensetzung der Strahlung absehen kann. Treffen nur noch wenige Teilchen auf, so ist die Lage des Beugungsmaximums nicht mehr zu bestimmen.

Daß umgekehrt die Kausalität überall gewahrt ist, wo die Genauigkeit der Zustandsbestimmung überhaupt die Möglichkeit gibt, sie nachzuprüfen,

hat G. Hermann in dem Satz ausgesprochen: Zu jedem beobachteten Vorgang lassen sich alle ihn bestimmenden Ursachen angeben. Dieser Satz ist, so wie er gemeint ist, nur eine Anwendung des Satzes von der Persistenz der klassischen Gesetze. Betrachten wir etwa ein Teilchen, das beim Durchgang durch eine Lochblende infolge der Beugung um einen vorher nicht voraussagbaren Winkel abgelenkt wurde. Kennen wir seinen Impuls vor dem Durchgang, so können wir aus der vollzogenen Ablenkung den an den Schirm abgegebenen Impuls klassisch berechnen; kannten wir weiterhin den Impuls des Schirms vor dem Durchgang und messen ihn nach dem Durchgang nochmals, so bestätigt sich die klassisch berechnete Impulsübertragung. Hermann bezeichnet nun diese Impulsabgabe an den Schirm als die Ursache der Ablenkung. Man kennt also nachträglich nicht eine Ursache dafür, daß gerade diese Ablenkung *und* gerade diese mit ihr zwangsläufig verbundene Impulsabgabe stattfand, sondern man weiß nur: *wenn* diese Impulsabgabe stattgefunden hat, muß auch diese Ablenkung erfolgt sein. Da aber die Impulsabgabe gemessen werden kann, ist es in der Tat richtig, daß die Quantenmechanik die bedingenden Ursachen eines beobachteten Ereignisses angeben *kann*. Zu beachten ist aber, daß diese Behauptung ihren Sinn verliert, wenn Meßanordnungen getroffen werden, welche die Bestätigung der Ursachen ausschließen, wenn z. B. zwecks genauer Ortsbestimmung der Schirm festgeschraubt wird und damit die Möglichkeit seiner Impulsbestimmung entfällt. Man muß also unterscheiden zwischen der Behauptung, die Ursachen eines Vorgangs könnten festgestellt werden, und der Behauptung, sie existierten, auch wenn man darauf verzichtet, die Maßnahmen zu ergreifen, die zu ihrer Feststellung notwendig sind. Die erste Behauptung ist richtig, die zweite, wie wir unten näher begründen werden, falsch. — Die Asymmetrie, die darin liegt, daß wir zwar die Ursachen, nicht aber die Wirkungen eines Vorgangs vollständig angeben können, hängt nicht an den Verknüpfungsregeln der Quantenmechanik, sondern daran, daß wir als Menschen die Vergangenheit grundsätzlich kennen können, die Zukunft aber nicht. Z. B. wissen wir auch für einen zukünftigen Durchgang durch eine Blende den Konditionalsatz: *wenn* diese Impulsabgabe stattfinden wird, muß diese Ablenkung erfolgen. Welche Impulsabgabe stattfindet, wissen wir aber erst, nachdem der Durchgang vollzogen ist. Mit anderen Worten: die Unvollständigkeit der quantenmechanischen Zustandsbeschreibung, welche uns an sich weder erlaubt, vergangene noch zukünftige Ereignisse vollständig vorauszuberechnen, wird in bezug auf die Vergangenheit ergänzt durch die Kenntnis, die wir von den vergangenen Ereignissen (durch Gedächtnis, Dokumente usw.)

schon haben; in bezug auf die Zukunft fehlt uns eine derartige Ergänzung¹⁾. Aus diesem Grunde kann die Persistenz der klassischen Gesetze zur vollständigen Angabe der Ursachen, aber nicht der Wirkungen eines Vorganges verwendet werden.

In diesem Sinne können wir die Quantenmechanik als eine vollkommen kausale Naturbeschreibung bezeichnen; soweit sie die Naturzusammenhänge überhaupt „beschreibt“, tut sie es kausal. Nur die Auswahl der jeweils beschriebenen Zusammenhänge hängt von der experimentellen Anordnung ab, die wir getroffen haben. Durch diese Nicht-Objektivierbarkeit wird die Frage nach dem kausalen Verhalten der Natur zweideutig: die objektiv faßbaren Zusammenhänge zwischen Ereignissen sind kausal, denn sonst wären sie nicht objektiv faßbar; aber diese einzelnen Kausalketten lassen sich nicht zu einem einheitlichen Modell einer durchgängig kausal funktionierenden „Natur an sich“ zusammenfassen.

3. *Objektivierbarkeit.* Der Kernpunkt der Quantenmechanik besteht offensichtlich darin, daß die Art unserer Naturbeschreibung vom Beobachtungsakt abhängt. Dieser Punkt ist positiv als Verwendung des Denkschemas der Komplementarität, negativ als Verzicht auf die Objektivierbarkeit der Natur bezeichnet worden. Um genau festzustellen, was damit gemeint ist, berichtigen wir zunächst einige falsche Deutungen.

Die Quantenmechanik in ihrer heutigen Fassung behauptet *nicht*, die unbestimmt bleibenden Bestimmungsstücke eines Zustandes existierten an sich in der Natur, und wir könnten sie nur nicht feststellen. Dabei ist es einerlei, ob man annimmt, ein Elektron gegebenen Orts habe „in Wirklichkeit“ auch einen bestimmten Impuls, oder aber, es habe keinen Impuls (weil es „in Wirklichkeit“ gar kein Korpuskel im klassischen Sinne sei), aber es existiere ein anderweitiger verborgener Parameter, welcher das Ergebnis einer künftigen Impulsmessung objektiv determiniere. Die beiden Aussagen unterscheiden sich zwar in ihrer ontologischen Färbung, sie gestatten aber jedenfalls beide, dem Elektron einen objektiv bestimmten, wenn auch unbekannten, Impulswert zuzuordnen. Wir bezeichnen die ihnen gemeinsame Annahme als „Objektivitätsannahme“.

Unser Satz folgt unmittelbar aus der Art, in der die Unbestimmtheitsrelation aus der Dualität der klassischen Bilder abgeleitet wird. Die Unbestimmtheitsrelation besagt, daß dieselbe physikalische Situation nicht gleichzeitig durch beide Bilder beschrieben werden könnte, wenn alle Bestimmungsstücke objektiv determiniert wären. Ist z. B. der Ort eines

¹⁾ Vgl. C. F. v. Weizsäcker, Ann. d. Phys. 5, 36, S. 275, 1939.

Teilchens bekannt, so wird der Zustand durch eine Wellenfunktion beschrieben, die an dem gegebenen Ort ein steiles Maximum hat und im übrigen Raum verschwindet. Einem Teilchen mit bekanntem Impuls entspricht eine komplexe ebene Welle mit räumlich konstanter Intensität. Also können Ort und Impuls nicht gleichzeitig bekannt sein, weil sonst derselbe Zustand gleichzeitig zwei widersprechende Darstellungen im Wellenbild erfahren müßte. Nehmen wir nun an, der Impuls sei stets objektiv bestimmt und auch die Wellenfunktion sei eine objektive Eigenschaft des Zustandes, so bleibt der Widerspruch erhalten, auch wenn wir nicht von diesen objektiven Eigenschaften Kenntnis nehmen; es ist ja eben der Sinn der Objektivitätsannahme, daß wir der Natur ihre Eigenschaften zuschreiben dürfen, einerlei, ob wir sie kennen. Zwar wissen wir nun nicht, welchen Impuls das Teilchen hat und welche ebene Welle ihm folglich zuzuordnen ist; aber keine ebene Welle ist gleich der Funktion, die dem bekannten Ort entspricht.

Man könnte allerdings die Objektivität des einen Bildes retten, indem man die des anderen fallen ließe. Man kann z. B. annehmen, das Elektron habe stets einen definierten Ort und Impuls, die Wellenfunktion hingegen gebe nur unsere jeweilige Kenntnis dieser Größen an. Dann würde einem Teilchen von bekanntem Ort zwar das oben geschilderte Wellenpaket entsprechen, einem Teilchen mit demselben Ort, wenn dieser Ort nicht bekannt ist, hingegen eine andere, der jeweiligen Kenntnis entsprechende Funktion. Diese Annahme muß aber, wenn sie nicht nichtssagend sein soll, entweder auf empirisch wohlfundierte Grundvoraussetzungen der Quantenmechanik oder auf die Persistenz der klassischen Gesetze für die Bewegung der Teilchen verzichten. Man hat nämlich zunächst zu fragen, ob es nach dieser Annahme grundsätzlich eine heute noch unbekannte Möglichkeit geben soll, den Ort eines Teilchens von gegebenem Impuls (oder umgekehrt) auch tatsächlich zu bestimmen, oder nicht. Im letzteren Falle läßt sich aus der Annahme keine prüfbare Folgerung ziehen, die über die Voraussagen der heutigen Quantenmechanik hinausginge. Sie ist dann keine physikalische Theorie. Denn Annahmen, die von vornherein so eingeführt sind, daß sie sich grundsätzlich jeder Möglichkeit der Nachprüfung entziehen, kann man in beliebiger Zahl zur Physik hinzufügen, ohne daß ein Mittel vorhanden wäre, zwischen einander widersprechenden Thesen zu entscheiden; sie besitzen also nicht den Charakter wissenschaftlicher Sätze. Obwohl die Frage, ob derartige Sätze vielleicht aus philosophischen Gründen motiviert werden könnten, vor das Forum der Philosophie gehört und hier in Strenge nicht entschieden werden kann, wird der Hinweis erlaubt sein, daß es auch in

der großen philosophischen Tradition von Thales bis Hegel wohl kein System gibt, nach dem das Aufstellen derartiger Sätze für etwas anderes als für Unfug angesehen werden könnte. Nehmen wir also an, wir besäßen das postulierte Verfahren, so läßt sich folgendermaßen ein Widerspruch gegen die klassischen Gesetze konstruieren:

Wir betrachten viele Teilchen vom selben, bekannten Impuls, welche in breiter Front auf ein Beugungsgitter fallen und beobachten ihre, aus dem klassischen Wellenbild folgende Ablenkung in einzelne diskrete Richtungen. Nun bestimmen wir nachträglich den Ort jedes Teilchens und berechnen nach dem klassischen Korpuskelbild seine Bahn. (Die Voraussetzung, es sei möglich, den objektiven Ort *nachträglich* zu bestimmen, ist zulässig, denn sonst wäre zum wenigsten der vergangene Ort eines Teilchens keine objektive Größe). Da die Ortswahrscheinlichkeit der einfallenden Teilchen, als Intensität einer ebenen Welle, räumlich konstant ist, kann offensichtlich keine Auszeichnung diskreter Streurichtungen vorkommen, wenn man gewisse spezielle Annahmen über die Form der Gitterstriche ausschließt. Also muß entweder der Schluß aus der Wellenfunktion auf die Ortswahrscheinlichkeit oder die klassische Vorausberechnung der Bewegung, entweder nach dem Wellenbild oder nach dem Korpuskelbild, für letzteres nur jenseits der durch die Unbestimmtheitsrelation gesetzten Grenze, falsch sein. Die beiden ersten Annahmen gehören zu den durch die Erfahrung gestützten Grundannahmen der Quantenmechanik. Also muß die Persistenz der klassischen Gesetze für das Korpuskelbild jenseits der durch die Unbestimmtheitsrelation gesetzten Schranke aufgegeben werden. Dabei geht der notwendige Verzicht, wie Bohr¹⁾ hervorgehoben hat, so weit, daß z. B. beim Durchgang eines Teilchens von gegebenem Impuls durch einen mit zwei Blenden versehenen Schirm die Bahn des Teilchens, falls es nach der überquantenmechanischen Feststellung durch die eine der beiden Blenden gegangen ist, gleichwohl entscheidend davon abhängt, ob die andere Blende offen war oder zu; denn offensichtlich hängt davon die nach dem Wellenbild zu erwartende Interferenzfigur ab. Dieser Verzicht modifiziert also entscheidend gerade diejenige Eigenschaft des „Teilchens“, durch welche wir es oben definiert haben: daß aus seiner Anwesenheit an einem Orte seine gleichzeitige Nicht-Anwesenheit an jedem anderen folgt. Dies ist unmittelbar einleuchtend, wenn man bedenkt, daß es überhaupt keine anschauliche Welle gibt, welche geeignet ist, unter Aufrechterhaltung der Planckschen und de Broglieschen Beziehungen

¹⁾ In Vorträgen und Diskussionen. Vgl. auch Anm. 1, S. 501.

ein Teilchen darzustellen, dessen Ort und Impuls gleichzeitig bekannt sind; so daß für die Darstellung der Züge der Erfahrung, welche in der Quantenmechanik das Wellenbild natürlich wiedergibt, nun eine schwer vorstellbare „Allgegenwart“ der Teilchen aufkommen muß.

Wir fragen hier noch nicht, ob eine derartige Ergänzung der Quantenmechanik durch eine „objektive“ Theorie möglich oder gar zu erwarten sei, sondern grenzen diese nur gegen die vorliegende Quantenmechanik ab. Denken wir uns nämlich die Ergänzung gegeben, so ist die Unbestimmtheitsrelation jedenfalls die Grenze der Persistenz der klassischen Gesetze, d. h. die Grenze, bis zu der die klassischen Begriffe in genau dem Sinne verwendet werden können, in dem sie in der klassischen Physik ursprünglich definiert waren. Aus dem bisherigen Gedankengang folgt also jedenfalls, daß die klassischen Bestimmungsstücke im ursprünglichen Sinn keine objektive Bedeutung über das jeweils im Experiment Gegebene hinaus haben. Die frühere Physik hätte daraus gefolgert, daß die klassischen Gesetze falsch seien und daß daher die klassischen Bestimmungsstücke überhaupt, also auch dort, wo sie experimentell gegeben sind, keine adäquate Beschreibung des Sachverhalts darstellen. Es ist demgegenüber die Entdeckung der Quantenmechanik, daß man die klassischen Gesetze voll aufrechterhalten kann, wenn man auf die Objektivitätsannahme *für die im ursprünglichen Sinn gemeinten* klassischen Bestimmungsstücke verzichtet. Sie ist eine Theorie klassischer, aber nicht objektivierbarer Größen. Da wir alle Experimente klassisch beschreiben, bietet sie den besonderen Vorteil, daß wir in ihr jede experimentelle Aussage wörtlich so, wie sie uns vom Experimentator gegeben wird, als wahr verwenden können; während jede Theorie nichtklassischer, aber objektivierbarer Größen erst eine Umdeutung der Sprache der Experimentalphysik vornehmen müßte.

Der Verzicht auf die Objektivität der *klassischen* Naturbeschreibung ist somit als endgültig anzusehen, auch wenn noch nicht darüber entschieden ist, ob daraus der Verzicht auf die Objektivität *jeder möglichen* Naturbeschreibung abzuleiten ist. Wir kritisieren zunächst noch einige Ausdrucksweisen, welche diesen Verzicht nicht deutlich genug hervortreten lassen und fragen dann, positiv gewendet, nach den logischen Vorbedingungen für die Möglichkeit einer Theorie nicht-objektivierbarer Bestimmungsstücke.

Mißverständlich ist die Formulierung, die bei der Messung auftretenden Unbestimmtheiten rührten von der Störung des Objekts durch den Meßapparat her. Entscheidend ist ja, daß die Störung von unkontrollierbarer Größe ist. Das ist sie nun, weil, wie Bohr hervorgehoben hat, jede Meß-

anordnung ihrem Wesen nach auf die Gewinnung gewisser Kenntnisse verzichtet, um andere gewinnen zu können. Z. B. setzt eine Ortsmessung einen Apparat voraus, der mit der Erde oder dem Körper, der sonst für den Beobachter das Koordinatensystem definiert, so fest verbunden ist, daß er durch die Wechselwirkung mit dem Meßobjekt nicht in Bewegung gebracht wird; eine Impulsmessung umgekehrt einen Apparat, dessen Bewegungsänderung durch einen Stoß gemessen wird. Daher ist derselbe Apparat nicht gleichzeitig für beide Messungen geeignet. In der klassischen Physik spielt dieser Verzicht keine Rolle, weil man von der Voraussetzung ausgehen darf, daß auch die nichtgemessenen Größen einen bestimmten Wert haben, der durch eine Ergänzungsmessung jederzeit festgestellt werden könnte. In der Quantenmechanik hat der in einer Ergänzungsmessung liegende Eingriff in den Beobachtungszusammenhang nur deshalb eine größere Bedeutung, weil wegen der Dualität der Bilder die Änderung der vorher gemessenen Größen durch die Wechselwirkung mit dem neuen Meßapparat grundsätzlich unbestimmt bleibt.

Es ist überhaupt nicht der Akt der physischen Wechselwirkung zwischen Objekt und Meßgerät, der festlegt, welche Größe bestimmt wird und welche unbestimmt bleibt, sondern der Akt der Kenntnisaufnahme¹⁾. Beobachten wir etwa ein Elektron von anfangs bekanntem Impuls durch eine Linse mit Hilfe eines einzigen Lichtquants, so können wir uns grundsätzlich noch, nachdem das Lichtquant die Linse durchsetzt hat, also gewiß nicht mehr mit dem Elektron wechselwirkt, entschließen, ob wir eine photographische Platte in die Brennebene oder in die Bildebene der Linse schieben und damit den Impuls des Elektrons nach der Beobachtung oder seinen Ort bestimmen wollen²⁾. Da hier durch die physische „Störung“ des Lichtquants die Zustandsbeschreibung des mit ihm nicht mehr physisch, sondern nur durch die in der Wellenfunktion gegebene Verknüpfung der Zustandswahrscheinlichkeiten zusammenhängenden Elektrons bestimmt wird, ist offenbar die physische Beeinflussung nur wichtig als technisches Hilfsmittel des intellektuellen Aktes der Herstellung eines wohldefinierten Beobachtungszusammenhangs.

Unser letztes Beispiel widerlegt schließlich die Ansicht, man könne zwar nicht die klassischen Bestimmungsstücke, aber die ψ -Funktion als Ausdruck eines „objektiven“, beobachtungsunabhängigen Tatbestandes ansprechen. Denn auch die ψ -Funktion des Elektrons hängt davon ab, wo wir die Platte einschieben. —

¹⁾ N. Bohr, Phys. Rev. 48, 696, 1935. — ²⁾ C. F. v. Weizsäcker, ZS. f. Phys. 70, 114, 1931 und G. Hermann, Anm. 1, S. 493.

Wir haben die Quantenmechanik bisher negativ, durch den Verzicht auf die Objektivierung der klassischen Begriffe, charakterisiert. Man kann statt dessen aber auch umgekehrt sagen, daß sie eine Einschränkung wieder aufhebt, welche die klassische Physik der Naturerkenntnis auferlegt hatte. Das Weltbild der klassischen Physik beruht an zahlreichen Stellen auf einer Abstraktion vom unmittelbar Gegebenen. So ist uns die Außenwelt nur sinnlich gegeben, und trotzdem beschreibt die klassische Physik sie mit Modellen, in denen die Sinnesqualitäten nicht vorkommen. Sie kann das tun, weil sie überzeugt ist, zu jeder Sinnesempfindung einen ihr entsprechenden Zug des Modells angeben zu können. Daher wird an der begrifflichen Struktur der klassischen Physik nichts geändert, wenn man die ausdrückliche Bemerkung: „dieser Zug des Modells entspricht jener Sinnesempfindung“ jeweils einfach wegläßt. Daß diese Weglassung der Ausgangspunkt zahlreicher philosophischer Probleme ist, ist klar. Wir wollen hier aber diesen Problemen nicht nachgehen. Es genügt uns, die Tatsache der Abstraktion von der Sinnesempfindung festzustellen und in Analogie zu setzen zu derjenigen Abstraktion, welche durch die Quantenmechanik rückgängig gemacht wird.

Jeder empirische Sachverhalt ist ein von Menschen gewußter Sachverhalt. Die klassische Physik leugnet diesen trivialen Satz ebensowenig wie den Satz vom sinnlichen Charakter der Erfahrung von der Außenwelt. Aber sie glaubt auch von ihm abstrahieren zu können, d. h. auch sinnvoll reden zu können von den Dingen so wie sie wären, wenn sie nicht gewußt würden. Was diese Abstraktion bedeutet, macht man sich am besten klar durch eine Untersuchung der logischen Form der physikalischen Sätze.

Eine vollständige experimentelle Aussage, wie sie im Versuchsprotokoll steht, lautet schematisiert: „Ich habe an diesem Versuchsobjekt unter diesen Versuchsbedingungen diesen Zustand beobachtet“. Die Hypothese der klassischen Physik lautet, daß dieser Satz stets ersetzt werden dürfe durch den Satz: „An diesem Versuchsobjekt besteht dieser Zustand“, und daß Sätze von diesem letztgenannten Typus notwendigerweise entweder richtig oder falsch sein müßten, einerlei, ob es einen Menschen gibt, der weiß, ob sie richtig oder falsch sind. Diese Hypothese wird gerechtfertigt durch die im Geltungsbereich der klassischen Physik gültige Erfahrung, daß — bis auf die technischen Unvollkommenheiten der Beobachtung — die Identität des Versuchsobjekts stets die Identität des Versuchsergebnisses gewährleistet. Infolgedessen kann man aus der zusätzlichen Angabe der Art der Kenntnisaufnahme nichts folgern, was nicht schon aus der

Angabe des Tatbestandes selbst hervorginge. Die begriffliche Struktur der klassischen Physik hängt nicht davon ab, ob man diese „Zusatzangabe“ hinzufügt oder wegläßt.

Die Lage ändert sich, sobald in die Physik Wahrscheinlichkeitsaussagen eingeführt werden, denn das setzt voraus, daß es Behauptungen gibt, die der Physiker macht, obwohl er nicht mit Sicherheit weiß, ob sie richtig oder falsch sind. Die klassische Statistik ging allerdings von der Vermutung aus, daß die mit Wahrscheinlichkeit ausgesprochenen Behauptungen an sich — unabhängig von den zu ihrer Verifizierung unternommenen Schritten — entweder richtig oder falsch seien. Diese Vermutung führt in der Quantenmechanik zu Widersprüchen. Dem entspricht es, daß die quantenmechanische Zustandsbeschreibung durch die ψ -Funktion automatisch angibt, auf welche Weise die mitgeteilte Kenntnis erworben wurde (bis auf die willkürliche Ersetzung der gemessenen Observablen durch eine mit ihr vertauschbare) und daß alle aus der ψ -Funktion abzuleitenden Aussagen ausdrücklich Wahrscheinlichkeiten für den Ausfall gewisser *Experimente* angeben, und nicht etwa Wahrscheinlichkeiten für unabhängig vom Experiment vorhandene Zustandsgrößen.

Formallogisch liegen die Dinge also so: Sei A eine Aussage über einen bestimmten konkreten Sachverhalt. Dann hat die volle experimentelle Aussage die Form: „Ich weiß, daß A gilt“. Die klassische Physik arbeitet stattdessen nur mit „objektiven“ Sätzen der Form: „ A gilt“. Die volle experimentelle Aussage läßt zwei Arten der Negation zu: Die Negation des objektiven Satzes: „Ich weiß, daß A nicht gilt“ und die Negation des Wissens: „Ich weiß nicht, ob A gilt“. Für die klassische Physik ist von diesen beiden Negationen nur die Negation des objektiven Satzes eine wirkliche Aussage über die Natur. Die Negation des Wissens hingegen kann nach ihr umgeformt werden in den Satz: „ A gilt oder A gilt nicht; und ich weiß nicht, welches von beiden zutrifft“. Für die Quantenmechanik hingegen kann der objektive Satz „ A gilt“ im allgemeinen überhaupt nur sinnvoll ausgesprochen werden, wenn die volle experimentelle Aussage „Ich weiß, daß A gilt“ zutrifft. Für die Quantenmechanik sind weiterhin die volle experimentelle Aussage und ihre beiden Negationen drei einander gleichgeordnete Aussagen über die Natur. Die klassische Umformung der Negation des Wissens ist falsch; an ihrer Stelle gilt als Folgerung aus der Negation des Wissens der Satz: „Weder gilt A noch gilt A nicht“.

Formal gesehen beruht die logische Möglichkeit einer Theorie von der Art der Quantenmechanik also darauf, daß wir uns als Menschen, in einer Welt lebend, von der wir zwar einiges, aber niemals alles wissen, praktisch

stets einer dreiwertigen Logik bedienen, für welche das Wissen, das Wissen der Negation und die Negation des Wissens gleichberechtigt nebeneinander stehen. Es ist ein Grundmotiv fast aller Wissenschaft und Philosophie gewesen, nachzuweisen, daß die Negation des Wissens nur eine Unvollkommenheit darstelle und daß jede „eigentliche“ Aussage über die Wirklichkeit der zweiwertigen Logik unterliegen müsse. Die Quantenmechanik ist die erste abgeschlossene Wissenschaft, welche dieses Grundmotiv bewußt aufgibt. In dem Nachweis, daß dies möglich und zweckmäßig, ja vielleicht notwendig ist, dürfte ihre philosophische Bedeutung liegen.

Mehr inhaltlich hat man diesen Sachverhalt in den Worten ausgedrückt, in der Quantenmechanik sei die Trennung von Subjekt und Objekt aufgehoben. Dies ist richtig, wenn man berücksichtigt, daß nicht das empirische Subjekt mit seinen Affekten und seinem persönlichen Schicksal in die Physik eingeführt wird, sondern daß nur zwei Grundfunktionen des Bewußtseins in jeden Satz der Naturbeschreibung eingehen: Wissen und Wollen. Die Bedeutung des Gegensatzpaares Wissen und Nichtwissen haben wir soeben besprochen. Die Bedeutung des Wollens erhellt vielleicht am besten aus dem Satz, daß die ψ -Funktion die Wahrscheinlichkeit für jeden möglichen Ausfall jedes möglichen Experiments angibt. Das erste „möglich“ drückt ein Nichtwissen aus; möglich ist ein Vorgang, von dem ich weder weiß, daß er eintreten wird, noch weiß, daß er nicht eintreten wird. Das zweite „möglich“ hingegen drückt ein Wollenkönnen, ein Vermögen aus; möglich ist ein Experiment, das ich entweder ausführen oder unterlassen kann. Es gehört zum quantenmechanischen „Nichtwissen“, daß ich das nicht Gewußte grundsätzlich jederzeit wissen kann, wenn ich nur will. Die einzige Bedingung, welche die Komplementarität der verschiedenen Fragestellungen auferlegt, ist, daß ich, wenn ich etwas Bestimmtes wissen will, auf das dazu komplementäre Wissen verzichte. Die Grenze zwischen dem Gewußten und dem Nichtgewußten ist also selbst nichts „Objektives“, sondern ich kann sie nach meiner Willkür legen, wohin ich will; nur zum Verschwinden bringen kann ich sie nicht.

Wir fassen zusammen. Die Physik ist eine Wissenschaft, gemacht von denkenden Wesen, welche einiges wissen und anderes nicht, und welche in gewissem Umfang die praktischen Voraussetzungen, unter denen Wissen gewonnen werden kann, nach freier Wahl herstellen können. Dieser Satz ist trivial. Von seiner Trivialität wird aber heute ein anderer Gebrauch gemacht als früher. Für die klassische Physik war er die praktische Bedingung für das Zustandekommen von Physik, aber nicht die logische für

ihre Gültigkeit. Für die Quantenmechanik hingegen gibt er den logischen Rahmen an, außerhalb dessen eine Physik, der wir einen begreiflichen Sinn beilegen könnten, nicht existiert.

4. *Endgültigkeit.* Für die philosophische Deutung der Quantenmechanik ist es offenbar entscheidend, ob man die geschilderte Aufhebung des klassischen Begriffs der „objektiven Natur“ für endgültig hält oder nicht. Darum spiegelt sich die philosophische Grundstimmung der Forscher in nichts so deutlich wie in ihrer jeweiligen Einstellung zu dieser Frage. Wie weit läßt sich aus der Physik unmittelbar eine Antwort auf die Frage geben, und von welchem Punkt an können wir eine weitere Antwort nur erhoffen, wenn wir bewußt und eingestandenermaßen philosophieren?

Es ist zunächst zu fragen, in welchem Sinne der Begriff „endgültig“ auf eine physikalische Theorie angewandt werden kann. Ein Beweis von mathematischer Stringenz läßt sich für die Endgültigkeit einer physikalischen Theorie niemals erbringen, denn was auf Erfahrung gestützt ist, kann durch neue Erfahrung widerlegt oder eingeschränkt werden. Wohl der einzige lebende Forscher, der schon diese Voraussetzung nicht zugibt, ist Dingler¹⁾. Er hält die Fundamentalsätze der klassischen Physik nicht für Beschreibungen der Natur, sondern für Handlungsanweisungen an den praktisch arbeitenden Physiker; z. B. die Sätze der euklidischen Geometrie für Angaben darüber, was für Eigenschaften die herzustellen Ebenen, Geraden usw. haben sollen. Dieser sehr lehrreiche Gedankengang erinnert daran, daß die physikalischen Gesetze nicht einfach aus der Erfahrung „abgelesen“ sind. Er liefert damit einen wesentlichen Beitrag zu der tiefliegenden Frage des „A priori“. Dinglers Folgerung, daß nun diese Sätze, da sie nicht aus der Erfahrung stammten, auch nicht durch Erfahrung widerlegt oder eingeschränkt werden könnten, können wir uns aber nicht anschließen. Die Tatsachen, die auf dem Beschreibungsstandpunkt als eine Abweichung der Natur von den klassischen Gesetzen bezeichnet werden, wirken sich auf dem Dinglerschen Standpunkt als praktische Undurchführbarkeit der klassischen Handlungsvorschriften aus; z. B. die Gültigkeit einer nichteuklidischen Geometrie als eine universelle Genauigkeitsgrenze für die Realisierbarkeit euklidischer Geraden. Die angestrebte absolute Sicherheit könnte den klassischen Sätzen nur gegeben werden, wenn die Unmöglichkeit eines derartigen Versagens der Handlungsvorschriften streng bewiesen wäre. Dieser Beweis liegt in Dinglers System nicht vor, und da er sich nicht auf die Wahl der Vorschriften, sondern auf

¹⁾ H. Dingler, Die Methode der Physik, München 1938.

ihre Ausführung als wirkliche Vorgänge in der erfahrbaren Natur bezieht, ist nicht zu erkennen, wie er geführt werden sollte¹⁾.

Kann man nun in einer Physik, die sich der Erfahrungskorrektur offenhält, von endgültigen Erkenntnissen sprechen? Wir gehen hier nicht auf das komplizierte Zusammenspiel empirischer und apriorischer Elemente im Aufbau der physikalischen Theorien ein, sondern betrachten zunächst nur die fertig vorliegende Physik, so wie sie sich im Bewußtsein der Physiker darstellt. Wir setzen mit gutem Gewissen voraus, daß es einen bestimmten Bereich von Erfahrungen gibt, die man immer nach der klassischen Physik beschreiben wird. Die bisherige Bewährung der Quantenmechanik dürfte ausreichen, um auch ihr die Endgültigkeit für einen bestimmten Bereich zuzusprechen. Daß jenseits dieses Bereichs noch neue theoretische Fortschritte nötig sein werden, beweist eine Reihe vorliegender Erfahrungen. Die Frage ist nun nur, ob diese neuen Fortschritte uns in die Lage versetzen werden, die von der Quantenmechanik abgewiesene Frage der klassischen Physik nach den objektiven Werten unbestimmter Größen doch noch zu beantworten.

Wir haben oben gesehen, daß eine derartige Ergänzung der Quantenmechanik zu einer „objektiven“ Theorie jedenfalls die Persistenz der klassischen Gesetze aufgeben müßte. Mehr als dies kann man aber auch nicht beweisen. Alle bekannten Argumentationen für die Endgültigkeit der quantenmechanischen Verzichtleistung setzen die Persistenz der klassischen Gesetze voraus. Bei allen Argumenten, die mit bestimmten Gedankenexperimenten arbeiten, kann man dies von Fall zu Fall leicht einsehen; es ist ja gerade das Wesen der üblichen quantenmechanischen Gedankenexperimente, daß sie den Meßvorgang klassisch beschreiben. Dasselbe gilt von den allgemeineren Überlegungen, die von dem „Schnitt“ zwischen dem klassisch beschriebenen Meßapparat und dem durch die ψ -Funktion beschriebenen Meßobjekt ausgehen; insbesondere von der Überlegung von Heisenberg²⁾, welche die Nichtexistenz verborgener Parameter daraus

¹⁾ In seiner Erwiderung (s. Anm. 2, S. 491) auf diesen Einwand (C. F. v. Weizsäcker, Die Tatwelt 15, 97, 1939) hat Dingler den geforderten Beweis nicht geliefert, sondern nur die notwendige Folgerung, daß die genannte Genauigkeitsgrenze für alle auf der Welt möglichen Materialien und Umstände an derselben Stelle liegen muß, als „phantastisch“ bezeichnet. In einem System, das mathematische Gewißheit beansprucht, wird ein derartiges Prädikat allerdings nicht als Ersatz einer Widerlegung gelten können. Im übrigen ist es nicht phantastischer, diese Folgerung zu ziehen, als überhaupt auf Grund empirischer Hinweise ein universelles Naturgesetz aufzustellen. — ²⁾ W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie, Leipzig 1930, und unveröffentlichte Überlegungen.

ableitet, daß der Schnitt, an dem allein die Unbestimmtheiten auftreten selbst nicht objektiv festgelegt, sondern verschiebbar ist. Denn die Definition des Schnittes setzt ja bereits die Existenz eines Bereichs in der Natur voraus, in dem man unbedenklich nach der klassischen Physik argumentieren darf. Dieselbe Voraussetzung macht schließlich das Argument von Grete Hermann¹⁾. Sie beantwortet die Frage, warum die weitere Suche nach bestimmenden Ursachen der nur statistisch prophezeiten Ereignisse sinnlos sei, mit der oben schon besprochenen Feststellung, daß die Quantenmechanik zu jedem vollzogenen Vorgang die Ursachen bereits angeben kann, die ihn bestimmt haben, so daß für die Angabe weiterer Ursachen kein Raum bleibt. Wir haben oben schon gesehen, daß auch diese Feststellung aus der Persistenz der klassischen Gesetze folgt; sie würde auch mit dieser wegfallen.

Wie einschneidend wäre nun der Verzicht auf die klassischen Gesetze? Sicher macht es sich die gelegentlich geäußerte Ansicht²⁾ zu leicht, welche meint: „Die Atome genügen nicht der klassischen Physik. Daher ist es kein Wunder, daß wir in Schwierigkeiten kommen, wenn wir versuchen, sie klassisch zu beschreiben. Man suche andere als die klassischen Begriffe und wird dann auch eine objektive Darstellung der Atome finden“. Denn die Schwierigkeiten, in welche die Objektivitätsannahme führt, rühren ja nicht davon her, daß wir für die nichtwahrnehmbaren Vorgänge klassische Modelle zu machen suchten, sondern sie gehen unmittelbar aus den mit bloßen Augen wahrnehmbaren Vorgängen in den Meßapparaten (z. B. Wilson-Kammern und Beugungsaufnahmen) hervor. Wenn man irgendwelche nichtklassischen Parameter gefunden hätte, die das Atom objektiv beschreiben, so wäre damit die Schwierigkeit nicht behoben, daß unsere Meßapparate die Werte klassischer Parameter angeben, und daß diese unbestimmt bleiben, solange in den Meßapparaten selbst die klassische Physik gilt. Man muß also geradezu annehmen, daß die klassische Physik die Vorgänge, die ihr nach heutiger Auffassung unterliegen, falsch beschreibt. Im Sinne von Hermann hieße das, daß die Ursachen, welche die heutige Physik für die Vorgänge angibt, nicht die richtigen sind.

Dieser Folgerung scheint der Satz aus dem vorigen Abschnitt zu widersprechen, daß die Persistenz der klassischen Gesetze nur jenseits der Schranken der Unbestimmtheitsrelation aufgegeben werden muß. Nun gestattet aber die Unbestimmtheitsrelation nicht, in einem „objektiven“

¹⁾ G. Hermann, Die naturphilosophischen Grundlagen der Quantenmechanik, Berlin 1935. — ²⁾ Z. B. E. Schrödinger, Naturwissensch. 22, 518, 1934; 23, 807 ff., 1935.

Weltbild eine objektiv definierte Grenze zu ziehen zwischen Vorgängen, für die die klassische Physik gilt und Vorgängen, für die sie nicht gilt. Denn welche Größen unbestimmt bleiben, hängt ja selbst von der Willkür des Beobachters ab. Man kann jede beliebige klassische Größe in beliebig hohem Grade unbestimmt machen, indem man eine zu ihr komplementäre Größe hinreichend genau mißt. Folglich gibt es überhaupt keine klassische Größe, auf welche in einer „objektiven“ Physik unter allen Umständen die klassischen Gesetze angewandt werden dürften.

Die Größe dieser Abweichung von der normalen Physik, die sich an Gedankenexperimenten sinnfällig machen läßt, ist für viele Physiker ein zwingendes Argument dafür, lieber die klassische Naturbeschreibung beizubehalten und dafür auf ihre Objektivierbarkeit zu verzichten. Doch ist der Zwang nicht logisch absolut. Wir wissen — aufs Einzelne gesehen — nicht, ob nicht eine bisher unbekannte Abweichung zwischen Erfahrung und klassischer Theorie diese in bisher unvorhergesehener Weise als bloße Annäherung an eine ganz anders strukturierte Theorie enthüllen wird. Wir wissen — aufs Ganze gesehen — nicht, ob das Wahrnehmungs- und Anschauungsvermögen der Menschheit eine so konstante Größe ist, daß sie in aller Zukunft auf das für uns Anschauliche beschränkt sein und so der Physik die klassische Approximation als Ausgangspunkt der Naturbeschreibung aufzwingen wird. —

Die Endgültigkeit des quantentheoretischen Verzichts auf das objektive Weltmodell ist also nicht in Strenge beweisbar. Doch scheint uns schon die Fragestellung, ob sie beweisbar sei, am Kern des Problems vorbeizugehen. Dieser Verzicht ist wie jedes andere Naturgesetz in die Physik eingetreten als eine auf Erfahrung gestützte Hypothese. Man hat dagegen eingewandt, ein Naturgesetz sei stets eine positive Aussage; hingegen könne die negative Aussage, daß gewisse heute unbeantwortete Fragen auch in alle Zukunft hinein unbeantwortet bleiben müßten, durch keine Erfahrung gestützt werden. Unsere bisherigen Beobachtungen zeigen wohl zur Genüge den Fehler in diesem Einwand. Der Verzicht auf Objektivierbarkeit ist nur die negative Formulierung eines Gesetzes, daß man positiv gewendet als die Persistenz der klassischen Gesetze trotz der Dualität der Bilder — also kurz als „Komplementarität“ — bezeichnen kann; so wie die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile die negative Formulierung des Energiesatzes ist. In der Tat würde die Entdeckung eines einzigen Teilchens, das nicht der Unbestimmtheitsrelation genügt und das mit normaler Materie hinreichend wechselwirken könnte, um als Hilfsmittel bei Messungen zu dienen, die Möglichkeit geben, die Unbestimmtheitsrelation überall zu

unterschreiten, und würde damit den Widerspruch zwischen Wellen- und Teilchenbild in aller Schärfe wieder erstehen lassen.

Es läßt sich nicht leugnen, daß sich die im quantentheoretischen Verzicht liegende Hypothese an der Erfahrung bisher glänzend bewährt hat. Ob man sich daher bei ihr beruhigen oder ob man auf einen neuerlichen Umsturz unserer physikalischen Vorstellungen, die sie wieder aufheben würde, hoffen soll, bleibt hingegen, vom empirischen Material aus gesehen, eine Frage des persönlichen Ermessens des einzelnen Forschers. Freilich ist es eine jener Ermessensfragen, die für die Weiterentwicklung der Physik und ihren Zusammenhang mit unserem Gesamtweltbild entscheidend sind. Es ist daher begreiflich und berechtigt, daß vor ihrer Entscheidung Argumente gehört werden, die nicht aus der physikalischen Erfahrung stammen. So sind gegen den quantentheoretischen Verzicht vor allem zwei Einwände erhoben worden, die — bewußt oder unbewußt — philosophischen Gedankengängen entnommen sind. Es ist dies einerseits ein metaphysisch gearteter Glaube an die Existenz einer schlechthin objektiven Außenwelt, andererseits die — vor allem an Kant anknüpfende — Überzeugung, daß die Denkmittel der klassischen Physik Vorbedingungen jeder möglichen Erfahrung und darum aus der Erfahrung heraus niemals kritisierbar seien. Diese Anschauungen finden sich freilich in einer unerwarteten Lage, da ihnen die Quantenmechanik durch ihre bloße Existenz die logische Möglichkeit einer den gestellten Anforderungen nicht entsprechenden Theorie demonstriert. Es bedarf offenbar einer erneuten Prüfung der philosophischen Argumente, um zu entscheiden, ob dieses Faktum die Revisionsbedürftigkeit jener philosophischen Anschauungen oder den bloß vorläufigen Charakter der Quantenmechanik beweist. Wenn sich dabei — wie man wohl erwarten darf — Mängel auf der philosophischen Seite herausstellen, so fällt damit der Quantenmechanik aufs neue die alte Rolle der Naturwissenschaft zu, der Philosophie entscheidende Anregungen zu geben. Auf jeden Fall führt die gewissenhafte Prüfung der Endgültigkeitsfrage unweigerlich in einen philosophischen Prozeß hinein, in dem die Physik nicht mehr als Richter, sondern als Zeuge fungiert.

Über die van 't Hoff'sche Theorie des Soret-Effektes. (Der osmotische Druck in nicht-isothermen Systemen.)

Von K. Wirtz.

(Eingegangen am 1. September 1941.)

Van 't Hoff versuchte, den Soret-Effekt (Thermodiffusion in Flüssigkeiten) durch die Annahme eines konstanten osmotischen Druckes p in der ganzen Lösung zu erklären. Dann würde nämlich aus dem Gesetz für den osmotischen Druck verdünnter Lösungen: $p = nkT$, folgen, daß im Temperaturgradienten die Konzentrationsverschiebung durch die Beziehung $\frac{n_{\text{Warm}}}{n_{\text{Kalt}}} = \frac{T_{\text{Kalt}}}{T_{\text{Warm}}}$ bestimmt wird. Dieser Ansatz wird durch die Beobachtungen nicht bestätigt, auch wenn man ihn durch Einführung des osmotischen Koeffizienten f_0 korrigiert (Abschnitt 1 und 2). Der Fehler liegt in der Annahme, daß der osmotische Druck im ganzen System konstant sei. Er variiert vielmehr mit der Temperatur, und es ist umgekehrt möglich (Abschnitt 4), die unbekannte Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Temperatur in stationären, nicht isothermen Systemen durch den Soret-Koeffizienten auszudrücken.

1. Einer der bekanntesten Erklärungsversuche für den Soret-Effekt in verdünnten Lösungen rührt von van 't Hoff [1] her. Er brachte die Konzentrationsänderung im Temperaturgradienten in Zusammenhang mit seiner Theorie des osmotischen Druckes p , der in verdünnten Lösungen durch das ideale Gasgesetz beschrieben wird:

$$p = nkT \quad (1)$$

(n = Anzahl gelöster Teilchen in der Volumeneinheit). In einem Temperaturgradienten würde hieraus, Konstanz des osmotischen Druckes im ganzen System vorausgesetzt, folgen:

$$\frac{n_W}{n_K} = \frac{T_K}{T_W}, \quad (2)$$

wobei W und K die Konzentrationen bzw. Temperaturen an der warmen und kalten Wand bedeuten.

Beschreibt man die Konzentrationsverschiebung in der üblichen Weise [2] durch den Soret-Koeffizienten $\frac{1}{n} \frac{dn}{dT}$, so erhält man unter denselben Voraussetzungen aus (1):

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = - \frac{1}{T}. \quad (3)$$

Diese Theorie fordert für den Soret-Koeffizienten aller gelösten Stoffe denselben, nur von der absoluten Temperatur abhängigen Wert. Ebenso wie die Theorie des osmotischen Druckes enthält sie die Annahme, daß es nur auf die Wechselwirkung der gelösten Teilchen untereinander, nicht aber

auf die mit dem Lösungsmittel ankäme. Experimentell findet man, auch bei großer Verdünnung, die Beziehung (2) nicht bestätigt. Insbesondere trifft nicht zu, daß die Soret-Koeffizienten verdünnter Lösungen, etwa verdünnter Elektrolyte, einen gemeinsamen, nur von der Temperatur abhängigen Wert besitzen oder anstreben [2] [3].

2. Setzen wir jedoch zunächst einmal die Grundannahme der Theorie als richtig voraus, so könnte man vermuten, daß ihr Versagen damit zusammenhängt, daß auch das osmotische Verhalten *realer* verdünnter Lösungen Abweichungen von dem van 't Hoff'schen Gesetz (1) zeigt. Dann müßten die Abweichungen der Thermodiffusionseffekte von (2) sich mit den Abweichungen des osmotischen Verhaltens von (1) in Verbindung bringen lassen. Wir wollen diese Möglichkeit kurz verfolgen.

Die Abweichungen vom idealen osmotischen Verhalten beschreibt man gewöhnlich durch den sogenannten „osmotischen Koeffizienten“ $f_0 \leq 1$:

$$p_{\text{real}} = f_0 \cdot p_{\text{ideal}}. \quad (4)$$

Hiermit erhält man an Stelle von (3) für den Soret-Koeffizienten:

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = \frac{1}{f_0} \frac{df_0}{dT} - \frac{1}{T}. \quad (5)$$

Der Soret-Effekt würde also mit der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten zusammenhängen.

Dies kann man mit der Erfahrung vergleichen. f_0 ist für die meisten starken Elektrolyte nicht sehr verschieden von 1 [4]. Seine Temperaturabhängigkeit folgt aus der Debyeschen Theorie [4]:

$$\frac{df_0}{dT} = \frac{3}{2} \frac{1-f_0}{T}. \quad (6)$$

Damit wird (5):

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = \frac{3}{2} \frac{1-f_0}{f_0 \cdot T} - \frac{1}{T}. \quad (7)$$

Setzt man $T = 350^\circ \text{K}$, der mittleren Temperatur, bei der gewöhnlich Soret-Koeffizienten bestimmt werden [2], so erhält man aus (7) die in der Tabelle angegebenen Werte für den Soret-Koeffizienten:

f_0	$-\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \cdot 10^3$	f_0	$-\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \cdot 10^3$
1	2,9	0,7	1,0
0,9	2,4	0,6	0
0,8	1,8	0,5	-1,4

Vergleicht man dies mit den wirklich gefundenen Soret-Koeffizienten von Elektrolytlösungen, so zeigt sich, daß sie in fast allen Fällen größer

als $2,9 \cdot 10^{-3}$, dem nach der Tabelle maximal zulässigen Wert, sind. Außerdem beobachtet man in der Regel keine starke Abhängigkeit von der Konzentration. Nach Ausweis der Tabelle jedoch müßte mit zunehmender Abweichung des f_0 von 1, entsprechend wachsender Konzentration, der Soret-Effekt kleiner werden, ja sogar sein Vorzeichen umkehren können. Auch dieses findet man experimentell nicht bestätigt.

Es ist also kein Zweifel, daß der van 't Hoffsche Vorschlag zur Deutung des Soret-Effektes versagt.

3. Heute weiß man, daß die der Gleichung (2) zugrunde liegende Annahme, daß der osmotische Druck im ganzen System konstant sei, nur dann richtig wäre, wenn wirklich die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem vernachlässigt werden könnte. Dies ist in unserem Falle jedoch nicht erlaubt.

Daß das ideale Gasgesetz, abgeleitet unter der Voraussetzung, daß die Gasmoleküle kräftefreie, ausdehnungslose Massenpunkte sind, nicht ausreichen kann zur Beschreibung des Soret-Effekts, wird schon dadurch deutlich, daß es ja auch bei Gasgemischen nicht die Beschreibung der Thermodiffusion liefert. In einer Mischung von Sauerstoff und Stickstoff würde nach dem Gasgesetz der Partialdruck von Sauerstoff und Stickstoff in einem Temperaturgefälle überall derselbe sein müssen, während in Wirklichkeit „durch Thermodiffusion“ Entmischung der Gase erfolgt, d. h. der Partialdruck nicht überall gleichbleibt¹⁾.

Vielmehr besteht eine enge Analogie der Verhältnisse in der verdünnten Lösung mit dem sogenannten „Knudsen-Effekt“, bei dem sich zwischen zwei Gasbehältern verschiedener Temperatur, die durch eine Öffnung verbunden sind, deren Dimensionen klein gegen die freie Weglänge sind, im Gleichgewicht verschiedene Drucke einstellen. (Bekanntlich gilt $p_1/p_2 = \sqrt{T_1/T_2}$). In einer verdünnten Lösung kommunizieren die gelösten Teilchen durch die „Öffnungen“ des Lösungsmittels, die klein gegen ihre gaskinetische Weglänge sind. Das Versagen der Annahme eines konstanten osmotischen Druckes im ganzen System wird hierdurch verständlich.

Für die Theorie der Thermodiffusion in Lösungen, den Soret-Effekt, folgt, daß ein der Wirklichkeit angepaßteres Modell die Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel in den Vordergrund stellen muß. Dies führt zu kinetischen und hydrodynamischen Ansätzen, wie sie früher schon versucht wurden [5].

¹⁾ Es ist wohl sicher, daß van 't Hoff seinen Vorschlag selbst korrigiert hätte, wenn ihm die Thermodiffusion in Gasen bekannt gewesen wäre. Da dies nicht der Fall war, wurde der Ansatz in der Literatur oft erwähnt.

4. Es bleibt noch die Frage zu beantworten, wie der osmotische Druck in der verdünnten, nicht isothermen Lösung nun wirklich von der Temperatur abhängt. Offenbar wird er sowohl von T als auch von $n(T)$ beeinflusst. Und zwar werde angenommen, daß an jeder Stelle, an der die Temperatur T herrscht und die Konzentration $n(T)$ sich eingestellt hat, der osmotische Druck im selben Maße durch Gleichung (1) richtig angegeben wird, wie es in isothermen Systemen der Fall ist:

$$p_T = n(T) \cdot k \cdot T. \quad (8)$$

Dann kann man den Verlauf von p mit der Temperatur umgekehrt aus dem Soret Effekt entnehmen. Setzt man die Soret-Konstante

$$-\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = s \quad (9)$$

als bekannt voraus, und sei s in der verdünnten Lösung unabhängig von der Konzentration, so erhält man für die Abhängigkeit der Konzentration von der Temperatur in dem betrachteten System

$$n_T = C \cdot e^{-s \cdot T}; \quad (10)$$

C ist eine Integrationskonstante. Führt man dies in (8) ein, so erhält man:

$$p_T = C \cdot e^{-s \cdot T} \cdot k T. \quad (11)$$

Die Konstante C bestimmt sich aus der Forderung, daß p an der kalten Wand mit der Temperatur T_K gleich p_K sein soll:

$$C = \frac{p_K}{k T_K} \cdot e^{s \cdot T_K}. \quad (12)$$

Damit wird (11):

$$p_T = p_K \cdot e^{-s(T-T_K)} \cdot \frac{T}{T_K}. \quad (13)$$

In Worten: Kennt man in einem angeschlossenen, nicht isothermen, stationären System an der Stelle mit der Temperatur T_K den osmotischen Druck p_K , so kann p_T in Abhängigkeit von T im ganzen System mit Hilfe von (13) bestimmt werden, sofern der Soret-Koeffizient s bekannt ist.

In praktischen Fällen kann man die absolute Größe von p_K leicht angeben. Es sei z. B. in einem abgeschlossenen rechtwinkligen Volumen im isothermen Fall (T überall = T_K) die Konzentration $n = n_i$. Dann werde zwischen zwei gegenüberliegenden parallelen Wänden eine Temperaturdifferenz τ hergestellt (Konvektion sei ausgeschlossen). Die Temperatur der warmen Wand sei T_w . $\tau = T_w - T_K$.

Der Temperaturgradient ist in diesem Falle linear. Dann ergibt sich aus der Forderung:

$$\int_{T_K}^{T_w} n dT = n_i \cdot \tau \quad (14)$$

für die Konstante C in (10):

$$C \int_{T_K}^{T_W} e^{-sT} dT = n_i \cdot \tau, \quad (15)$$

$$C = \frac{n_i \cdot \tau \cdot s}{e^{-sT_K} - e^{-sT_W}}. \quad (16)$$

Damit wird p_K , Gleichung (12):

$$p_K = \frac{n_i \cdot \tau \cdot s}{1 - e^{-s\tau}} \cdot k T_K. \quad (17)$$

Setzt man dies in (13) ein, so erhält man für den osmotischen Druck in einem System mit der isothermen Konzentration n_i , der Soret-Konstanten s und der Temperaturdifferenz τ :

$$p_T = \frac{n_i \cdot \tau \cdot s}{1 - e^{-s\tau}} \cdot e^{-s(T-T_K)} \cdot k T. \quad (18)$$

Sowohl in (13) wie in (18) ist die Gasgleichung völlig erhalten geblieben. Nur an die Stelle von n ist ein Ausdruck getreten, der die Veränderung von n mit der Temperatur angibt. Unter Umständen muß sie durch Einführen des osmotischen Koeffizienten, wie in (4), erweitert werden.

So erwies sich zwar der ursprüngliche Versuch, aus der Theorie des osmotischen Druckes eine Erklärung des Soret-Effektes zu gewinnen, als nicht durchführbar, doch führte er uns dazu, umgekehrt aus dem Soret-Effekt den Verlauf des osmotischen Druckes in nicht isothermen Systemen abzuleiten.

Herrn Dr. L. Waldmann, München, danke ich herzlich für Rat-schläge und Diskussionen.

Literatur.

1] J. H. van't Hoff, ZS. f. phys. Chem. 1, 487, 1887. — 2] J. W. Hiby u. K. Wirtz, Phys. ZS. 41, 77, 1940. — 3] S. Arrhenius, Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. (Schweden) 1884, Nr. 2; Referat von Abbegg in ZS. f. phys. Chem. 26, 187, 1898. — 4] Vgl. z. B. A. Eucken, Grundriß der physik. Chemie 4. Aufl., S. 515 ff. — 5] K. Wirtz, Naturwissensch. 27, 369, 1939; Ann. d. Phys. (5), 36, 296, 1939.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, August 1941.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Telefunken-Gesellschaft, Berlin.)

Längsschwingungen quadratischer Quarzplatten.

Von R. Bechmann.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1941.)

Aus einer früheren Darstellung der elastischen Schwingungen eines anisotropen Körpers von der Form eines rechtwinkligen Parallelepipeds ergibt sich als Grenzfall für eine verschwindende Dimension die Lösung der Längsschwingungen unendlich dünner rechteckiger Platten. Die Eigenfrequenzen sind Wurzeln einer Gleichung dritten Grades, die drei Freiheitsgrade, zwei longitudinale und einen transversalen miteinander in Wechselwirkung setzt. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Eigenfrequenzen der rein longitudinalen Schwingungen ist sehr gut. Für den transversalen Freiheitsgrad ist in der Frequenzgleichung eine Korrektur, die empirisch eingeführt wird, erforderlich, um eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Eigenfrequenzen der Grundschiebungen quadratischer Platten der verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten zu erhalten. Teilweise tritt neben den drei sich aus der Rechnung ergebenden Eigenfrequenzen noch eine weitere auf. Die Transformation der Elastizitätskoeffizienten und der piezoelektrischen Koeffizienten für beliebige Orientierungen der Platten, die die elektrischen Anregungsmöglichkeiten der Eigenschwingungen liefern, werden mittels Eulerscher Winkel für rechts- und linksdrehende Quarzkristalle einheitlich durchgeführt.

Systematische Untersuchungen über Längsschwingungen quadratischer Platten aus kristallinem Material, insbesondere aus Quarzmaterial, die in beliebiger Weise gegen die Kristallachsen orientiert sind, liegen bisher noch nicht vor. Eine Differentialgleichung für die Längsschwingungen von dünnen Platten aus anisotropem Material gibt Voigt¹⁾, ohne auf deren Lösung einzugehen. Für den speziellen Fall rechteckiger Platten aus Quarz und Turmalin, die senkrecht zur optischen Achse orientiert sind und die sich wie isotrope Platten verhalten, wurden theoretische und experimentelle Untersuchungen von Lissütin²⁾ und Petržilka^{3) 4)} durchgeführt. Bei den ersten Versuchen über die elektrisch-mechanische Wechselwirkung piezoelektrischer Quarzplatten erregte Cady⁵⁾ Längsschwingungen von senkrecht zur elektrischen Achse geschnittenen Platten. An derartig orientierten Quarzplatten beobachtete Meissner⁶⁾, daß bei Erregung von Dehnungsschwingungen in Richtung der mechanischen Achse sich längs

¹⁾ W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig 1928. — ²⁾ L. Lissütin, ZS. f. Phys. 59, 265, 1930. — ³⁾ V. Petržilka, ebenda 97, 436, 1935. — ⁴⁾ V. Petržilka, Hochfr.-Techn. u. Elektroak. 50, 1, 1937. — ⁵⁾ W. G. Cady, Proc. Inst. Rad. Eng. 10, 83, 1922. — ⁶⁾ A. Meissner, Elektr. Nachr.-Techn. 3, 401, 1926.

der parallel zur XZ-Ebene verlaufenden Plattenkanten keine gleichmäßigen Schwingungsamplituden ausbilden, vielmehr verläuft der Bewegungsvorgang unsymmetrisch zu den Kanten. Bei runden Platten derselben Orientierung treten zwei starke Schwingungen auf, wie zuerst Meissner¹⁾ beobachtet hat, die in Richtung des Maximums bzw. des Minimums des Elastizitätsmoduls in der YZ-Ebene verlaufen. Straubel²⁾ zeigt, daß bei einem Stab, dessen längere Achse mit der Richtung des Maximums oder des Minimums des Elastizitätsmoduls zusammenfällt, die Knotenlinie bei longitudinalen Schwingungen parallel zu einer Kante verläuft. Matsumura und Kanzaki³⁾ untersuchten an Quarzplatten und Stäben, deren Flächenausdehnungen sich senkrecht zur elektrischen Achse erstrecken, die Einflüsse des Verhältnisses der Kantenlängen bei verschiedenen Neigungswinkeln der Stabachse gegen die optische Achse auf die Eigenfrequenzen und deren Temperaturkoeffizienten. Das Verhalten derartiger Platten untersuchte ferner Mason⁴⁾, der auf Kopplungen zwischen den Längsschwingungen und Biegungsschwingungen hinweist und spezielle Orientierungen findet, bei denen diese Kopplungen verschwinden. Mason gibt auch eine Lösung für reine Scherungsschwingungen einer rechteckigen Platte. Runde und quadratische Quarzplatten, deren Flächen parallel zur elektrischen Achse verlaufen und die gegen die optische Achse geneigt sind, untersuchten Verfasser⁵⁾ und später Heigh und Willard⁶⁾, die zeigten, daß bei quadratischen Platten die Eigenfrequenz durch den Elastizitätskoeffizient s_{55} bestimmt ist. Das Gesetz der Längsschwingungen von quadratischen Platten dieser Orientierung enthält jedoch noch einen empirisch festgelegten Faktor. Untersuchungen über derart orientierte Quarzplatten, deren eines Kantenpaar jedoch unter 45° gegen die elektrische Achse geneigt ist, stellte Mason⁷⁾ speziell zur Erzielung von Eigenfrequenzen mit besonders kleinem Temperaturkoeffizienten an. Eine experimentelle Untersuchung über Längsschwingungen von Quarzplatten des Y-Schnittes, Platten, die senkrecht zur Y-Achse geschnitten sind, gibt Builder⁸⁾, der, von der Überlegung Masons ausgehend, die Wechselwirkung zwischen Scherungsschwingungen und Biegungsschwingungen betrachtet.

¹⁾ A. Meissner. Phys. ZS. **28**, 621, 1927. — ²⁾ H. Straubel, Hochfr.-Techn. u. Elektroak. **38**, 14, 1931. — ³⁾ S. Matsumura u. S. Kanzaki, Rep. of Rad. Res. and Works, Japan **2**, 35, 1932. — ⁴⁾ W. P. Mason, Bell Syst. Techn. Journ. **13**, 405, 1934. — ⁵⁾ R. Bechmann, Hochfr.-Techn. u. Elektroak. **44**, 145, 1934. — ⁶⁾ S. C. Heigh u. G. W. Willard, Proc. Inst. Rad. Eng. **25**, 549, 1937. — ⁷⁾ W. P. Mason, ebenda **28**, 220, 1940. — ⁸⁾ G. Builder, ebenda **29**, 182, 1941.

In einer vom Verfasser durchgeführten allgemeinen Untersuchung¹⁾ über die elastischen Eigenschwingungen eines anisotropen Körpers von parallelepipedischer Form ist als Grenzfall auch eine Lösung für die Längsschwingungen von kristallinen Platten beliebiger Orientierung enthalten. Bei einer rechteckigen Platte treten entsprechend dieser Lösung drei verschiedene Längsschwingungen auf. Im folgenden soll durch Messungen an zahlreichen verschieden orientierten Quarzplatten das Geltungsbereich dieser Lösung untersucht werden. Die früher angegebene Lösung muß als nicht vollständig angesehen werden, worauf wir bereits hingewiesen haben, da in dem Ansatz für den parallelepipedischen Körper nur Druckkräfte, Normal- und Tangentialspannungen berücksichtigt wurden und Wirkungen von Momenten unberücksichtigt blieben. Dadurch bleiben Wechselwirkungen mit Biegungs- und Drillungsfreiheitsgraden unberücksichtigt. Diese erweiterte, das vorliegende Problem abschließende Lösung liegt noch nicht vor. Auf die Bewegungsformen der Platten, z. B. die Verteilung der Schwingungsamplituden längs der Oberfläche, speziell die Lage der Knotenlinien, die Abstrahlfiguren längs der Ränder usw., gehen wir im folgenden nicht ein.

1. Festlegung der Orientierung von Platten.

Es wird, um die folgenden Betrachtungen zu erleichtern, eine einheitliche Darstellung für die Beschreibung und Festlegung der Orientierung beliebig gegen die Achsen eines festen Koordinatensystems geneigter Platten gegeben.

Wir legen zur Beschreibung eines beliebig gegen ein ursprüngliches kartesisches Koordinatensystem XYZ gedrehten kartesischen Koordinatensystems $X'Y'Z'$ drei Winkel, sogenannte Eulersche Winkel, zugrunde. Der Winkel zwischen der X -Achse und der Projektion der Z' -Achse von der Z -Achse in die XY -Ebene sei mit φ bezeichnet, der Winkel zwischen der Z -Achse und der Z' -Achse sei ϑ ; schließlich sei der Winkel zwischen der Projektion der Z -Achse von der Z' -Achse in die $X'Y'$ -Ebene und der Y' -Achse mit ψ bezeichnet. Fig. 1 veranschaulicht die drei derart festgelegten Winkel φ , ϑ , ψ . Der Winkel ϑ wird positiv gezählt von der positiven Z -Achse zur positiven Z' -Achse, der Winkel φ wird positiv gezählt von der positiven X -Achse in Richtung nach der positiven Y -Achse, der Winkel ψ wird bei einer Drehung um die Z' -Achse im Uhrzeigersinn positiv gezählt. Die Darstellung mittels der drei Winkel erleichtert vor allem die

¹⁾ R. Bechmann, ZS. f. Phys. 117, 180, 1941.

Betrachtung von Platten. Die Z' -Achse beschreibt eine beliebige Richtung im Raum, die Achsen X' und Y' legen eine Ebene mit der Z' -Achse als Normale fest. Zur Festlegung der

durch $X'Y'$ gebildeten Ebene dienen die Winkel φ und ϑ . Der Winkel ψ dient zur Festlegung einer ausgezeichneten Richtung in dieser Ebene, etwa einer Kante einer in dieser Ebene liegenden Platte.

Unter Zugrundelegung einer Koordinatentransformation nach dem Schema

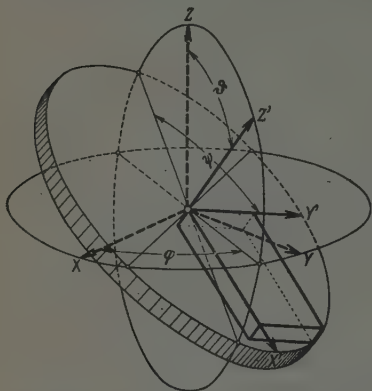


Fig. 1. Festlegung der Orientierung einer Platte durch die Eulerschen Winkel.

	$x \quad y \quad z$	
x'	$\alpha_1 \quad \beta_1 \quad \gamma_1$	(1)
y'	$\alpha_2 \quad \beta_2 \quad \gamma_2$	
z'	$\alpha_3 \quad \beta_3 \quad \gamma_3$	

drücken sich die Richtungskosinus $\alpha_1 \dots \gamma_3$ durch die eben definierten Winkel φ , ϑ , ψ wie folgt aus:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= -\sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \sin \psi \cos \vartheta, \\ \alpha_2 &= -\sin \varphi \sin \psi - \cos \varphi \cos \psi \cos \vartheta, \\ \alpha_3 &= \cos \varphi \sin \vartheta, \\ \beta_1 &= \cos \varphi \cos \psi + \sin \varphi \sin \psi \cos \vartheta, \\ \beta_2 &= \cos \varphi \sin \psi - \sin \varphi \cos \psi \cos \vartheta, \\ \beta_3 &= \sin \varphi \sin \vartheta, \\ \gamma_1 &= -\sin \psi \sin \vartheta, \\ \gamma_2 &= \cos \psi \sin \vartheta, \\ \gamma_3 &= \cos \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Eine Platte bestimmter Orientierung bezeichnen wir im folgenden mit dem Symbol $P_{\varphi, \vartheta, \psi}$. Für $\varphi = 0$ durchläuft die Plattennormale Z' die ZX -Ebene, eine derartige Platte bezeichnet man als X -Typus. Für $\varphi = 90^\circ$ durchläuft die Plattennormale Z' die ZY -Ebene, eine derartige Platte bezeichnet man als Y -Typus. Für $\vartheta = 0$ erhält man eine Platte mit der Z - bzw. Z' -Achse als Normale, eine Platte vom Z -Typus. Zur Abkürzung

führen wir in Erweiterung einer früheren Darstellung¹⁾ folgende Bezeichnungen ein:

$$\begin{aligned} \text{Platten des X-Typus: } P_{00, \vartheta, \psi} &\equiv X_{\vartheta, \psi}, \\ \text{„ „ Y-Typus: } P_{90, \vartheta, \psi} &\equiv Y_{\vartheta, \psi}, \\ \text{„ „ Z-Typus: } P_{00, 00, \psi} &\equiv Z_{\psi}. \end{aligned}$$

Die Transformation (2) vereinfacht sich für diese speziellen Fälle beträchtlich. So erhält man aus (2) für die Platten des X-Typus, d. h. für $\varphi = 0$ die Ausdrücke

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \sin \psi \cos \vartheta, & \beta_1 &= \cos \psi, & \gamma_1 &= -\sin \psi \sin \vartheta, \\ \alpha_2 &= -\cos \psi \cos \vartheta, & \beta_2 &= \sin \psi, & \gamma_2 &= \cos \psi \sin \vartheta, \\ \alpha_3 &= \sin \vartheta, & \beta_3 &= 0, & \gamma_3 &= \cos \vartheta; \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

für die Platten des Y-Typus, d. h. für $\varphi = 90^\circ$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= -\cos \psi, & \beta_1 &= \sin \psi \cos \vartheta, & \gamma_1 &= -\sin \psi \sin \vartheta, \\ \alpha_2 &= -\sin \psi, & \beta_2 &= -\cos \psi \cos \vartheta, & \gamma_2 &= \cos \psi \sin \vartheta, \\ \alpha_3 &= 0, & \beta_3 &= \sin \vartheta, & \gamma_3 &= \cos \vartheta; \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

für Platten des Z-Typus, d. h. für $\varphi = 0, \vartheta = 0$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \sin \psi, & \beta_1 &= \cos \psi, & \gamma_1 &= 0, \\ \alpha_2 &= -\cos \psi, & \beta_2 &= \sin \psi, & \gamma_2 &= 0, \\ \alpha_3 &= 0, & \beta_3 &= 0, & \gamma_3 &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

2. Festlegung der Achsen von rechts- und linksdrehendem Quarzkristall.

Wir betrachten nun einen natürlichen Quarzkristall. Fig. 2 zeigt schematisch Aufsicht und Grundriß eines links- bzw. rechtsdrehenden Quarzkristalles. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich durch die Anordnung der trigonalen Bipyramidenfläche s und der Trapezoederfläche x , die bei linksdrehendem Kristall links von der Fläche des direkten Rhomboeders R (in anderer Bezeichnung r, p) bzw. rechts von der Fläche des inversen Rhomboeders z (in anderer Bezeichnung r') und bei rechtsdrehendem Kristall umgekehrt liegen. Die drei Hauptachsen sind wie folgt festgelegt:

Die optische oder Z-Achse verläuft parallel zu den hexagonalen Prismenflächen m (auch mit a bezeichnet). Die positive Y-Achse tritt aus der-

¹⁾ R. Bechmann, Hochfr.-Techn. u. Elektroak. 44, 145, 1934.

jenigen Prismenfläche heraus, über der sich in Richtung der positiven Z-Achse eine Fläche des Rhomboeders R befindet. Die positive X-Achse bildet mit der Y- und Z-Achse ein Rechtssystem. Bei dieser Einführung des Koordinatensystems ist es für das elastische Verhalten und der mittels der Gleichungen (2) durchgeführten Transformation der elastischen Konstanten gleichgültig, ob ein rechts- oder linksdrehender Kristall vorliegt.

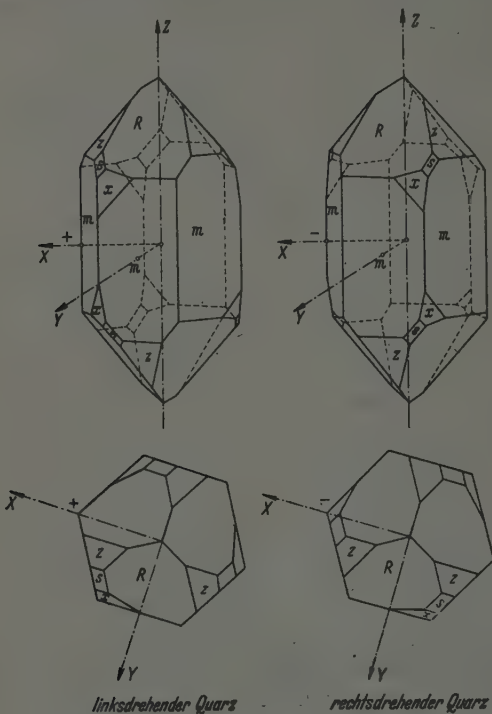


Fig. 2.

Die piezoelektrischen Moduln und Konstanten besitzen bei dieser Festlegung des Koordinatensystems bei den beiden Modifikationen des Quarzes verschiedene Vorzeichen, und zwar ist der piezoelektrische Koeffizient d_{11} positiv für rechtsdrehenden Quarz, negativ für linksdrehenden Quarz. Die drei Prismenkanten, die die s , x -Flächen enthalten, werden bei Druck negativ, die übrigen positiv, und zwar unabhängig von der Modifikation des Quarzes. Die in Fig. 2 angegebenen Vorzeichen an der Kante, aus der

die positive X -Achse austritt, entsprechen den Vorzeichen der bei Druck auf diese Kante auftretenden piezoelektrischen Polarisierung.

3. Frequenzgleichung für Längsschwingungen von Platten.

Beziehen wir uns auf eine Platte, deren Normale mit der Z' -Achse eines beliebigen kartesischen Koordinatensystems $X' Y' Z'$ zusammenfällt, so lautet die früher angegebene Frequenzgleichung für die Längsschwingungen rechteckiger Platten für den Fall, daß die Dicke der Platte sehr klein im Verhältnis zu den beiden Längsausdehnungen $l_{x'}$, $l_{y'}$ ist¹⁾:

$$\begin{vmatrix} s'_{11} - \frac{k_1^2}{\rho \omega^2} & s'_{12} & s'_{16} \\ s'_{12} & s'_{22} - \frac{k_2^2}{\rho \omega^2} & s'_{26} \\ s'_{16} & s'_{26} & s'_{66} - \frac{k_1^2 + k_2^2}{\rho \omega^2} \end{vmatrix} = 0, \quad (5)$$

wobei $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz, ρ die Dichte, $k_1 = \frac{n_1 \pi}{l_{x'}}$, $k_2 = \frac{n_2 \pi}{l_{y'}}$ ist und n_1, n_2 die Ordnungszahlen der Schwingungen bedeuten. Die Striche bei den Elastizitätskoeffizienten s'_{ik} ... weisen darauf hin, daß das Koordinatensystem bezüglich der Hauptachsen des Kristalls willkürlich gewählt werden kann. Für quadratische Platten $l_{x'} = l_{y'} = l$ und Erregung der Grundschiwingung $n_1 = n_2 = 1$ geht die Gleichung (5), wenn wir in dem Diagonalglied rechts unten noch einen Faktor a^2 willkürlich hinzufügen, über in:

$$\begin{vmatrix} s'_{11} - \frac{k^2}{\rho \omega^2} & s'_{12} & s'_{16} \\ s'_{12} & s'_{22} - \frac{k^2}{\rho \omega^2} & s'_{26} \\ s'_{16} & s'_{26} & s'_{66} - \frac{2k^2 a^2}{\rho \omega^2} \end{vmatrix} = 0, \quad (6)$$

eine Gleichung, die wir als Ausgangsgleichung für die folgenden Untersuchungen wählen. Die den Diagonalgliedern der ersten beiden Zeilen entsprechenden Bewegungszustände sind Dilatationen vom Typus x'_x bzw. y'_y ; dem Diagonalglied der dritten Zeile entspricht eine Scherung vom Typus x'_y . Die zu den drei Lösungen von (6) für die Eigenfrequenzen gehörigen Bewegungen ergeben sich durch Superposition der drei Bewegungs-

¹⁾ R. Bechmann, ZS. f. Phys. 117, 180, 1941.

zustände x'_x , y'_y und x'_y . Das Verhältnis der Minoren der Gleichung (6) für die zugehörigen Wurzeln liefert das Verhältnis der Amplituden der entsprechenden Teilbewegungen.

Bei zwei speziellen Fällen spaltet sich die Gleichung (6) in eine lineare und eine quadratische Gleichung auf:

$$a) \quad s'_{16} = s'_{26} = 0.$$

In diesem Falle erhält man für die Eigenfrequenzen

$$\nu^{I, II} = \frac{\sqrt{2}}{2l} \sqrt{\frac{1}{\varrho [s'_{11} + s'_{22} \mp \sqrt{(s'_{11} - s'_{22})^2 + 4 s'^2_{12}}]}}, \quad (7a)$$

$$\nu^{III} = \frac{a\sqrt{2}}{2l} \sqrt{\frac{1}{\varrho s'_{66}}}. \quad (7b)$$

Die den Wurzeln ν^I und ν^{II} entsprechenden Bewegungen haben rein longitudinalen, die der Wurzel ν^{III} entsprechende Bewegung rein transversalen Charakter.

$$b) \quad s'_{11} = s'_{22}, \quad s'_{16} = s'_{26}.$$

Die Lösung der Gleichung (6) lautet:

$$\nu^{II} = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{1}{\varrho (s'_{11} - s'_{12})}}, \quad (8a)$$

$$\nu^{I, III} = \frac{a}{l} \sqrt{\frac{1}{\varrho [s'_{66} + 2a^2 (s'_{11} + s'_{12}) \mp \sqrt{[s'_{66} - 2a^2 (s'_{11} + s'_{12})]^2 + 16 a^2 s'^2_{16}}]}}. \quad (8b)$$

Die der Wurzel ν^{II} entsprechende Bewegung hat rein longitudinalen Charakter, die den Wurzeln ν^I und ν^{III} entsprechenden Bewegungen sind aus longitudinalen und transversalen Bewegungszuständen zusammengesetzt.

Die Eigenfrequenzen der Längsschwingungen dünner quadratischer Platten hängen allein von der Kantenlänge l ab, das Produkt aus Frequenz und Kantenlänge ist konstant. Die Konstante $N = \nu \cdot l$ bezeichnen wir als Schwingungskoeffizient, sie ist eine Funktion der Elastizitätskoeffizienten s'_{ik} .

Für Quarzkristall lauten nun die Elastizitätskoeffizienten s'_{ik} für beliebige Richtungen, ausgedrückt durch die auf die Hauptachsen bezogenen

Elastizitätskoeffizienten s_{ik} , wobei die Richtungskosinus $\alpha_1 \dots \gamma_3$ entsprechend dem Schema (1) angenommen sind:

$$\left. \begin{aligned}
 s'_{11} &= s_{11} (1 - \gamma_1^2)^2 + s_{33} \gamma_1^4 + (2 s_{13} + s_{44}) \gamma_1^2 (1 - \gamma_1^2) + \\
 &\quad + 2 s_{14} \beta_1 \gamma_1 (3 \alpha_1^2 - \beta_1^2), \\
 s'_{22} &= s_{11} (1 - \gamma_2^2)^2 + s_{33} \gamma_2^4 + (2 s_{13} + s_{44}) \gamma_2^2 (1 - \gamma_2^2) + \\
 &\quad + 2 s_{14} \beta_2 \gamma_2 (3 \alpha_2^2 - \beta_2^2), \\
 s'_{12} &= (s_{11} + s_{33} - s_{44}) \gamma_1^2 \gamma_2^2 + s_{12} \gamma_3^2 + s_{13} (1 - \gamma_3^2 - 2 \gamma_1^2 \gamma_2^2) + \\
 &\quad + s_{14} [\beta_1 \gamma_1 (1 - 4 \beta_2^2 - 3 \gamma_2^2) + \beta_2 \gamma_2 (1 - 4 \beta_1^2 - 3 \gamma_1^2)], \\
 s'_{66} &= 4 (s_{11} + s_{33} - 2 s_{13}) \gamma_1^2 \gamma_2^2 + s_{66} \gamma_3^2 + s_{44} (1 - \gamma_3^2 - 4 \gamma_1^2 \gamma_2^2) + \\
 &\quad + 4 s_{14} [\beta_1 \gamma_1 (1 - 4 \beta_2^2 - 3 \gamma_2^2) + \beta_2 \gamma_2 (1 - 4 \beta_1^2 - 3 \gamma_1^2)], \\
 s'_{16} &= -2 s_{11} \gamma_1 \gamma_2 (1 - \gamma_1^2) + 2 s_{33} \gamma_1^3 \gamma_2 + (2 s_{13} + s_{44}) \gamma_1 \gamma_2 (1 - 2 \gamma_1^2) + \\
 &\quad + s_{14} [\beta_1 \gamma_2 (3 - 4 \beta_1^2 - 9 \gamma_1^2) + 3 \beta_2 \gamma_1 (1 - 4 \beta_1^2 - \gamma_1^2)], \\
 s'_{26} &= -2 s_{11} \gamma_1 \gamma_2 (1 - \gamma_2^2) + 2 s_{33} \gamma_1 \gamma_2^3 + (2 s_{13} + s_{44}) \gamma_1 \gamma_2 (1 - 2 \gamma_2^2) + \\
 &\quad + s_{14} [\beta_2 \gamma_1 (3 - 4 \beta_2^2 - 9 \gamma_2^2) + 3 \beta_1 \gamma_2 (1 - 4 \beta_2^2 - \gamma_2^2)].
 \end{aligned} \right\} (9)$$

Diese Ausdrücke spezialisieren sich nun für die verschiedenen Orientierungen und Plattenschnitte durch Verwendung der Transformationsgleichungen (2).

Für die numerischen Rechnungen wurden als Werte für die adiabatischen Elastizitätskoeffizienten die von Voigt herrührenden Werte, umgerechnet auf die geographische Breite von Göttingen benutzt, die lauten:

$$\begin{array}{ll}
 s_{11} = 12,948 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn} & s_{12} = -1,690 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn} \\
 s_{33} = 9,882 & s_{13} = -1,530 \\
 s_{44} = 20,041 & s_{14} = -4,311 \\
 s_{66} = 29,276 &
 \end{array}$$

Für die Dichte wurde der Wert $\rho = 2,654 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ angenommen.

4. Piezoelektrische Erregung der Platten.

Die piezoelektrische Erregung der Eigenschwingungen der Platten durch ein elektrisches Feld kann auf verschiedene Arten erfolgen, einmal durch ein elektrisches Feld E_x , das senkrecht zur Plattenoberfläche verläuft, das dadurch erzeugt wird, daß die Platten zwischen zwei Elektroden gelegt werden (Erregung A) (Fig. 8a); ferner lassen sich die Schwingungen

durch die elektrischen Feldkomponenten $E_{x'}$ und $E_{y'}$ erregen, indem man längs den entsprechenden Seitenflächen Elektroden anbringt oder aber auf den Oberflächen geeignet schmale Elektroden anordnet (Fig. 3b), die die entsprechenden Feldkomponenten in den Platten erzeugen (Erregung B). Der Zusammenhang zwischen den Deformationen $x'_{y'}$, $y'_{y'}$, $x'_{y'}$ und den Komponenten der elektrischen Feldstärke $E_{x'}$, $E_{y'}$, $E_{z'}$ ist durch die Gleichungen

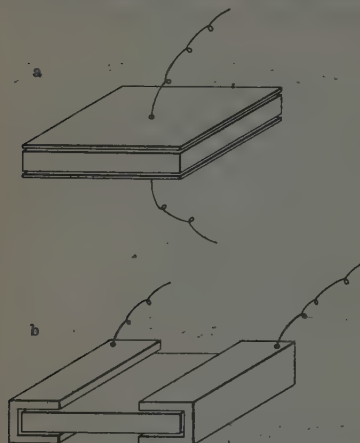


Fig. 3. Anordnung der Elektroden zur Erregung der Quarzplatten.

$$\left. \begin{aligned} x'_{x'} &= d'_{11} E_{x'} + d'_{21} E_{y'} + d'_{31} E_{z'}, \\ y'_{y'} &= d'_{12} E_{x'} + d'_{22} E_{y'} + d'_{32} E_{z'}, \\ x'_{y'} &= d'_{16} E_{x'} + d'_{26} E_{y'} + d'_{36} E_{z'} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

gegeben. Für Quarz lauten die piezoelektrischen Koeffizienten d'_{ik} , ausgedrückt durch die auf die Hauptachsen bezogenen Koeffizienten d_{ik} :

$$\left. \begin{aligned} d'_{11} &= d_{11} (\alpha_1^2 - 3 \beta_1^2), \\ d'_{12} &= d_{11} [\alpha_1 (\alpha_2^2 - \beta_2^2) - 2 \alpha_2 \beta_1 \beta_2] + d_{14} \gamma_2 \gamma_3, \\ d'_{16} &= 2 d_{11} [\alpha_2 (\alpha_1^2 - \beta_1^2) - 2 \alpha_1 \beta_1 \beta_2] + d_{14} \gamma_1 \gamma_3, \\ d'_{21} &= d_{11} [\alpha_2 (\alpha_1^2 - \beta_1^2) - 2 \alpha_1 \beta_1 \beta_2] - d_{14} \gamma_1 \gamma_3, \\ d'_{22} &= d_{11} \alpha_2 (\alpha_2^2 - 3 \beta_2^2), \\ d'_{26} &= 2 d_{11} [\alpha_1 (\alpha_2^2 - \beta_2^2) - 2 \alpha_2 \beta_1 \beta_2] - d_{14} \gamma_2 \gamma_3, \\ d'_{31} &= d_{11} [\alpha_3 (\alpha_1^2 - \beta_1^2) - 2 \alpha_1 \beta_1 \beta_3] + d_{14} \gamma_1 \gamma_2, \\ d'_{32} &= d_{11} [\alpha_3 (\alpha_2^2 - \beta_2^2) - 2 \alpha_2 \beta_2 \beta_3] - d_{14} \gamma_1 \gamma_2, \\ d'_{36} &= 2 d_{11} [\alpha_3 (\alpha_1 \alpha_2 - \beta_1 \beta_2) - \beta_3 (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1)] + \\ &\quad + d_{14} [\alpha_3 (\beta_1 \gamma_2 + \beta_2 \gamma_1) - \beta_3 (\alpha_1 \gamma_2 + \alpha_2 \gamma_1)]. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Bei Betrachtung spezieller Orientierungen der Platten ist hierin wieder die Transformation (2) einzuführen.

Sofern die piezoelektrischen Koeffizienten d'_{ik} endlich sind, ist eine Erregung der entsprechenden Bewegungszustände durch die zugehörigen elektrischen Feldkomponenten möglich. Im allgemeinen sind entsprechend der Lösung der Gleichung (6) die drei Bewegungszustände miteinander

verknüpft. Lediglich im Falle (8a) tritt ein rein longitudinaler, im Falle (7b) ein rein transversaler Bewegungszustand auf. Bei Erregung *A* der Platten erhält man bei hinreichend großen Werten der Koeffizienten $d'_{31} d'_{32} d'_{36}$ kräftige Schwingungen, die sich in einer Oszillatorschaltung anregen lassen. Bei den Versuchen wurde eine Schaltung verwendet, die die elektrische Serienresonanzfrequenz der Eigenschwingungen, die in erster Näherung gleich der mechanischen Eigenfrequenz bis auf kleine Korrekturen, die die piezoelektrische Rückwirkung erfassen, ist, anzuregen gestattet. Bei Erregung *B* sind die Resonanzwiderstände, besonders bei dünnen Platten, für eine Selbsterregung meist zu groß. Die Platten wurden als Resonatoren erregt, die Elektrodenanordnung nach Fig. 3a oder 3b wurde als Übertragungselement zwischen zwei Verstärkerröhren geschaltet¹⁾, wobei das Gitter der ersten Röhre von einem Meßsender veränderlicher Frequenz gespeist wurde. Der hochfrequente Ausgang der Anordnung wurde gleichgerichtet und in einem Stromschreiber aufgezeichnet, so daß das Frequenzspektrum innerhalb beliebiger Grenzen auf einem Meßstreifen festliegt.

5. Versuchsmaterial, Messung der Eigenfrequenzen.

Zur Untersuchung gelangten folgende Plattengruppen²⁾:

- | | | | | |
|------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 1. Platten | $Y_{9,00}$ | Winkel ϑ | im Bereich 0—180° | in Schritten von 10°, |
| 2. „ | $Y_{9,450}$ | „ ϑ „ „ | 0—180° „ „ „ | 10°, |
| 3. „ | $X_{9,00}$ | „ ϑ „ „ | 0—90° „ „ „ | 10°, |
| 4. „ | $X_{900,\psi}$ | „ ψ „ „ | 0—90° „ „ „ | 10°, |
| 5. „ | $Y_{380,\psi}$ | „ ψ „ „ | 0—40° „ „ „ | 10°, |
| | | | | außerdem 45°, |
| 6. „ | $Y_{1280,\psi}$ | „ ψ „ „ | 0—40° in Schritten von 10°, | |
| | | | | außerdem 45°, |
| 7. „ | Z_{ψ} | „ ψ | 0, 25, 45, 90°. | |

Die Platten hatten eine Größe von etwa $25 \times 25 \times 1,5$ mm. Die Kantenlänge wurde mit einer Feinmeßschraube der Firma Zeiss bis auf $2/1000$ mm genau bestimmt. Die Kantenlängen der Platten waren innerhalb dieser Größenordnung gleich groß. Zur Frequenzmessung wurde ein Wellenmesser Type K 126, Fabrikat der Firma Telefunken, verwendet, dessen Meßgenauigkeit 1 bis $20/100$ beträgt. Für feinere Messungen stand ein Präzisionswellen-

¹⁾ R. Bechmann, Telef.-Ztg. 18, Heft 76, S. 5, 1937. — ²⁾ Das Plattenmaterial wurde teils von der Firma B. Halle Nachf., Berlin-Steglitz, teils von der Firma Dr. Steeg & Reuter, Bad Homburg, angefertigt. In allen Fällen wurde auf große Genauigkeit der Orientierung und auf besondere Reinheit des Quarzmaterials Wert gelegt.

messer mit einer Meßgenauigkeit von $1 \cdot 10^{-5}$ zur Verfügung. Die Platten waren, um definierte und reproduzierbare Elektrodenanordnungen zu erhalten, bei Erregung durch das Feld E_z , (Erregung A) auf beiden Seiten versilbert, teils durch Kathodenzerstäubung, teils durch aufgebrannte Schichten großer Haftbarkeit. Bei dem letzteren Verfahren tritt durch den Metallbelag auf den Oberflächen eine Erniedrigung der Frequenz um 0,4 bis 0,6% gegenüber den Werten, die sich bei Versilberung durch Kathodenzerstäubung ergeben, auf. Diese Änderung hängt von der Schichtdicke ab, sie ist bei den verschiedenen Schwingungen verschieden.

6. Plattenschnitt $P_{90^\circ, 9, 0^\circ} \equiv Y_{9, 0^\circ}$.

Nach Gleichung (9) erhält man für Platten dieses Typus unter Verwendung der Transformationsgleichung (4), worin $\psi = 0$ zu setzen ist, für die Elastizitätskoeffizienten die Ausdrücke

$$\left. \begin{aligned} s'_{11} &= s_{11}, \\ s'_{22} &= s_{11} \cos^4 \vartheta + s_{33} \sin^4 \vartheta + \frac{1}{4} (2s_{13} + s_{44}) \sin^2 2\vartheta + s_{14} \sin 2\vartheta \cos^2 \vartheta, \\ s'_{12} &= s_{12} \cos^2 \vartheta + s_{13} \sin^2 \vartheta - \frac{1}{2} s_{14} \sin 2\vartheta, \\ s'_{66} &= s_{66} \cos^2 \vartheta + s_{44} \sin^2 \vartheta - 2s_{14} \sin 2\vartheta, \\ s'_{16} &= s'_{26} = 0; \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

ferner nach Gleichung (11) für die piezoelektrischen Koeffizienten

$$\left. \begin{aligned} d'_{11} &= -d_{11}, \\ d'_{12} &= d_{11} \cos^2 \vartheta + \frac{1}{2} d_{14} \sin 2\vartheta, \\ d'_{26} &= 2d_{11} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} d_{14} \sin 2\vartheta, \\ d'_{36} &= -d_{11} \sin 2\vartheta + d_{14} \sin^2 \vartheta, \\ d'_{16} &= d'_{21} = d'_{22} = d'_{31} = d'_{32} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Da nach Gleichung (12) bei diesem Plattentypus s'_{16} und s'_{26} verschwinden, so liegt der durch Gleichung (7a) und (7b) gegebene Fall vor. Wie aus Gleichung (10) vermöge der spezialisierten Ausdrücke (18) folgt, läßt sich im senkrechten Feld (Erregung A), da d'_{31} und d'_{32} verschwinden, nur die Scherungsschwingung x'_y , mit der Frequenz ν^{III} anregen, während die beiden longitudinalen Schwingungen $x'_x = x_x$ und y'_y , durch ein elektrisches Feld E_x (Erregung B) anregbar sind. In Fig. 4 sind die beiden mit den Ausdrücken (12) als Funktion des Winkels ϑ berechneten Wurzeln von (7a) bzw. die entsprechenden Schwingungskoeffizienten N_1, N_2 aufgetragen. Der aus Gleichung (7b) mit $\alpha = 1$ berechnete Verlauf des Schwingungskoeffizienten $(N_3)_{\alpha=1}$ ist gestrichelt eingezeichnet. Weiter sind in Fig. 4 die experimentell ermittelten Werte für die Schwingungskoeffizienten N_1, N_2 (Erregung B) und der Schwingungskoeffizient N_3 (Erregung A) eingetragen.

Die experimentellen Werte von N_3 liegen sehr genau auf einer Kurve (ausgezogene Kurve N_3), die sich aus dem Ausdruck (7b) für $a = 0,877$ berechnet¹⁾. Die Übereinstimmung zwischen Meßwerten und Rechenwerten ist innerhalb des ganzen Winkelbereiches besser als 1%. Der Korrektionsfaktor a ist in Abhängigkeit vom Winkel ϑ nicht ganz konstant. Er besitzt einen Gang von 0,873 bis 0,884, die Schwankung beträgt etwa $\pm 6\text{‰}$, der Wert $a = 0,877$ ist jedoch ein guter Mittelwert.

Das vorliegende Ergebnis zeigt, daß die Frequenzgleichung (5) bzw. (7a) die longitudinalen Eigenschwingungen sehr gut wiedergibt. Die Übereinstimmung zwischen Rechenwerten und Meßwerten bei N_2 liegt im gesamten Meßbereich innerhalb 1,5%, ebenso bei N_1 bis $\vartheta = 90^\circ$. In dem Winkelbereich von 100 bis 160° treten jedoch bei N_1 etwas abweichende Werte auf.

Die Abweichung beträgt bei 120° maximal 3%. Der transversale Anteil der Gleichung (5) bzw. (7a) bedarf jedoch einer Korrektur, die empirisch durch die Konstante a eingeführt wurde. Der tatsächlich auftretende Schwingungsvorgang läßt sich demnach durch Annahme eines Scherungsvorganges vom Typus x'_y , allein nicht darstellen. Noch ein anderer Umstand weist darauf hin, daß die Gleichung der transversalen Bewegung komplizierter aufgebaut sein muß, daß es sich nicht um reine Scherungsschwingungen

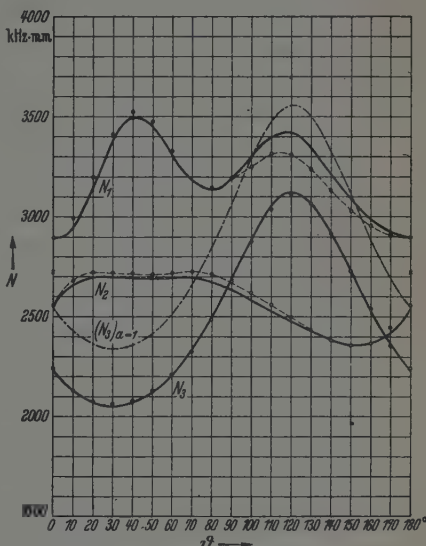


Fig. 4. Schwingungskoeffizienten der Quarzplatten $Y_{9,0^\circ}$.

¹⁾ S. C. Heigh u. G. Willard, Proc. Inst. Rad. Eng. **25**, 549, 1937. Sie gaben für quadratische Platten dieser Orientierung das empirisch ermittelte Frequenzgesetz

$$\nu = \frac{1,25}{2l} \sqrt{\frac{1}{\rho s'_{55}}},$$

wobei s'_{55} an Stelle von s'_{66} steht. Dies beruht auf einer anderen Art der Transformation. Ein Vergleich dieses Ausdruckes mit dem Ausdruck (7b) ergibt für a den Wert 0,884 in guter Übereinstimmung mit dem von uns angegebenen Mittelwert.

handelt. Betrachtet man nicht quadratische, sondern rechteckige Platten dieser Orientierung, so ist der Temperaturkoeffizient der Frequenz eine Funktion des Kantenverhältnisses, worauf wir früher hingewiesen haben¹⁾ und zwar haben wir ausführlich den Temperaturkoeffizienten dieser Schwingungen als Funktion des Kantenverhältnisses bei den Winkeln $\vartheta = 135^\circ$ und 149° untersucht. Nach der vorliegenden Lösung von Gleichung (5) ist der Temperaturkoeffizient bis auf kleine Unterschiede, die durch die Verschiedenheit der linearen Ausdehnungskoeffizienten bei verschiedenen Winkeln ϑ bedingt sind, unabhängig von dem Plattenformat. Es handelt sich hierbei wieder um die Wechselwirkung mit einem anderen Freiheitsgrad. Um die Verhältnisse nicht unnötig zu erschweren, haben wir uns bei der vorliegenden Untersuchung zunächst auf quadratische Platten beschränkt.

Bei den speziellen Orientierungen $\vartheta = 0^\circ$ und 180° erhält man senkrecht zur optischen Achse geschnittene Platten (s. Abschn. 11).

7. Plattenschnitt $P_{90^\circ, \vartheta, 45^\circ} \equiv Y_{\vartheta, 45^\circ}$.

Als Transformation für diesen Plattentypus gelten die Gleichungen (4) für $\psi = 45^\circ$. Nach Gleichung (9) lauten die Elastizitätskoeffizienten für diese Orientierung:

$$\left. \begin{aligned} s'_{11} = s'_{22} &= \frac{1}{4} [s_{11} (1 + \cos^2 \vartheta)^2 + s_{33} \sin^4 \vartheta + \\ &\quad + (2s_{13} + s_{44}) \sin^2 \vartheta (1 + \cos^2 \vartheta) - s_{14} \sin 2\vartheta \cdot (2 + \sin^2 \vartheta)], \\ s'_{12} &= \frac{1}{4} [(s_{11} + s_{33} - s_{44}) \sin^4 \vartheta + 4s_{12} \cos^2 \vartheta + \\ &\quad + 2s_{13} \sin^2 \vartheta (1 + \cos^2 \vartheta) + s_{14} \sin 2\vartheta (1 + \cos^2 \vartheta)], \\ s'_{66} &= (s_{11} + s_{33} - 2s_{13}) \sin^4 \vartheta + s_{66} \cos^2 \vartheta + \\ &\quad + \frac{1}{4} s_{44} \sin^2 2\vartheta + s_{14} \sin 2\vartheta (1 + \cos^2 \vartheta), \\ s'_{16} = s'_{26} &= \frac{1}{2} [s_{11} \sin^2 \vartheta (1 + \cos^2 \vartheta) - s_{33} \sin^4 \vartheta - \\ &\quad - \frac{1}{4} (2s_{13} + s_{44}) \sin^2 2\vartheta - s_{14} \sin 2\vartheta \cos^2 \vartheta]. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Für die piezoelektrischen Koeffizienten gilt nach Gleichung (11):

$$\left. \begin{aligned} d'_{11} = d'_{22} &= -\frac{d_{11}}{2\sqrt{2}} (1 - 3\cos^2 \vartheta), \\ d'_{12} = d'_{21} &= -\frac{d_{11}}{2\sqrt{2}} (1 + \cos^2 \vartheta) + \frac{d_{14}}{2\sqrt{2}} \sin 2\vartheta, \\ d'_{16} = d'_{26} &= -\frac{d_{11}}{\sqrt{2}} (1 + \cos^2 \vartheta) - \frac{d_{14}}{2\sqrt{2}} \sin 2\vartheta, \\ d'_{31} = -d'_{32} &= \frac{1}{2} d_{11} \sin 2\vartheta - \frac{d_{14}}{2} \sin^2 \vartheta, \\ d'_{36} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

¹⁾ R. Bechmann, Höchfr.-Techn. u. Elektroak. 44, 145, 1934.

Da nach Gleichung (14) die Bedingungen $s'_{11} = s'_{22}$ und $s'_{16} = s'_{26}$ erfüllt sind, so liegt der durch Gleichung (8a) und (8b) gegebene Spezialfall von Gleichung (6) vor.

Aus Gleichung (15) erkennt man, daß die beiden longitudinalen Schwingungen x'_x und y'_y , sowohl durch ein Feld E_x , (Erregung A), wie durch die Felder E_x und E_y , anregbar sind (Erregung B), während die Scherungsschwingungen x'_y , nur durch die Felder E_x und E_y , angeregt werden können.

In Fig. 5 sind die drei aus Gleichung (8a) und (8b) berechneten Schwingungskoeffizienten N_1, N_2, N_3 eingetragen, wobei in Gleichung (8b) die aus den Messungen an dem Schnitt $Y_{\varphi, 0^\circ}$ erhaltene Korrektur $a = 0,877$ eingeführt wurde, ferner sind die Meßpunkte für die Schwingungskoeffizienten eingetragen. Die rein longitudinale Schwingung N_2 wurde mittels Erregung A angeregt. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung ist sehr befriedigend; sie ist im allgemeinen kleiner als 1%. Im Bereich von 100 bis 160° tritt eine maximale Abweichung von 1,4% auf. Es sei

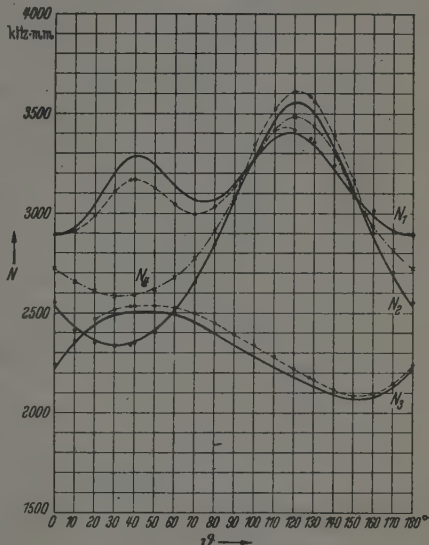


Fig. 5. Schwingungskoeffizienten der Quarzplatten $Y_{\varphi, 45^\circ}$.

erwähnt, daß der vorliegende Verlauf für N_2 mit dem Verlauf von N_3 der Platte $Y_{\varphi, 0^\circ}$ für $a = 1$ identisch ist, da s'_{66} für $\psi = 0$ nach Gleichung (12) identisch ist mit $\frac{1}{2}(s'_{11} - s'_{12})$ für $\psi = 45^\circ$ nach Gleichung (14). Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten von N_1 und N_3 (Erregung B) ist ebenfalls befriedigend. Bei N_1 tritt zwischen 20 bis 80° eine maximale Abweichung von 3,3% auf, bei N_3 bei 90° eine maximale Abweichung von 2,5%. Eine Erklärung für diese Abweichungen können wir zur Zeit noch nicht geben. In einer Korrektur der numerischen Werte der Elastizitätskoeffizienten s_{ik} dürften sie nicht zu suchen sein.

Es zeigt sich, daß auch in dem hier vorliegenden Falle der Schwingungen N_1, N_3 , bei dem longitudinale und transversale Schwingungen

miteinander verknüpft sind, der Ansatz mit dem Korrekturfaktor α die Verhältnisse befriedigend darstellt.

Für $\vartheta = 0^\circ$ bzw. 180° erhält man wieder Platten, die senkrecht zur optischen Achse geschnitten sind (s. Abschnitt 11).

Außer den drei Schwingungen tritt bei Erregung A noch eine vierte Schwingung auf, die ebenfalls den Charakter einer Längsschwingung besitzt. Die gemessenen Schwingungskoeffizienten sind ebenfalls in Fig. 5 eingetragen und mit kleinen Kreuzen bezeichnet, ihr Verlauf ist mit N_4 bezeichnet.

8. Plattenschnitt $P_{00, 3, 00} \equiv X_{3, 00}$.

Die Elastizitätsmoduln für Schnitte dieses Typus ergeben sich aus Gleichung (9) durch Einführung der Transformation (3) für $\psi = 0$. Sie lauten:

$$\left. \begin{aligned} s'_{11} &= s_{11}, \\ s'_{22} &= s_{11} \cos^4 \vartheta + s_{33} \sin^4 \vartheta + \frac{1}{2} (2 s_{13} + s_{44}) \sin^2 2 \vartheta, \\ s'_{12} &= s_{12} \cos^2 \vartheta + s_{13} \sin^2 \vartheta, \\ s'_{33} &= s_{33} \cos^2 \vartheta + s_{44} \sin^2 \vartheta, \\ s'_{13} &= -s_{14} \sin \vartheta, \\ s'_{26} &= 3 s_{14} \sin \vartheta \cos^2 \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Die piezoelektrischen Koeffizienten lauten nach Gleichung (11) mittels derselben Transformation

$$\left. \begin{aligned} d'_{11} &= 0, \\ d'_{12} &= -d'_{26} = \frac{1}{2} d_{14} \sin 2 \vartheta, \\ d'_{13} &= d'_{21} = d_{11} \cos \vartheta, \\ d'_{22} &= -d_{11} \cos^3 \vartheta, \\ d'_{31} &= -d_{11} \sin \vartheta, \\ d'_{32} &= d_{11} \sin \vartheta \cos^2 \vartheta, \\ d'_{36} &= d_{14} \sin^2 \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Da $d'_{31}, d'_{32}, d'_{36}$ außer für $\vartheta = 0$ von Null verschieden sind, so lassen sich mittels des Feldes E_z die drei Schwingungen anregen.

Im vorliegenden Falle ist zur Berechnung der Eigenfrequenzen die kubische Gleichung (6) aufzulösen. Wegen der Abhängigkeit der Koeffizienten $s'_{12}, s'_{13}, s'_{26}$ von der Orientierung sind die Beiträge der drei einzelnen Bewegungsamplituden, aus denen sich die resultierende Bewegung zusammensetzt, für die verschiedenen Winkel verschieden, wie eine Betrachtung der Amplitudenverhältnisse zeigt, so daß im allgemeinen zu einer bestimmten Wurzel kein einheitlicher Schwingungscharakter zugeordnet werden kann. In Fig. 6 sind die mit dem Werte $\alpha = 0,877$ berechneten

Werte für N_1 , N_2 , N_3 , die im Bereich von 0 bis 90° und 90 bis 180° entgegelaufend symmetrisch sind, eingetragen. Weiter enthält Fig. 6 die gemessenen Werte für die Schwingungskoeffizienten. Besonders gut ist die Übereinstimmung der Schwingung N_3 . Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten der Schwingung N_1 ist ebenfalls

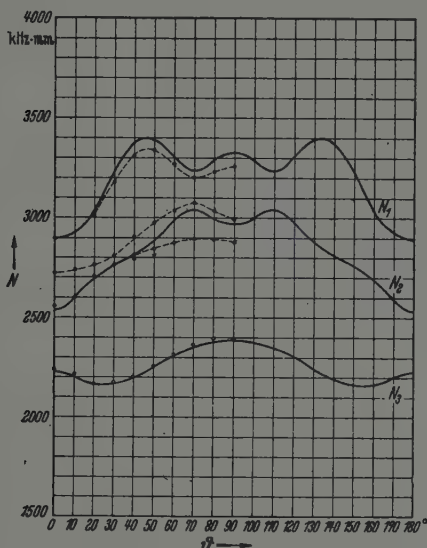


Fig. 6. Schwingungskoeffizienten der Quarzplatten $X_{9,0^\circ}$.

befriedigend. Bei der Schwingung N_2 treten experimentell in Abhängigkeit vom Winkel ϑ jeweils zwei Schwingungen mit etwa gleichen Amplituden auf. Die eine von diesen spaltet sich bei $\vartheta = 40$ und 50° nochmals in zwei unmittelbar benachbarte Frequenzen auf. In dem Bereich von $\vartheta = 0$ bis 40° schmiegt sich der eine Ast, in dem Bereich von $\vartheta = 40$ bis 90° der andere Ast des experimentell gefundenen Verlaufes an die theoretische Kurve von N_2 an. Dieser Verlauf kommt offensichtlich durch Zusammenwirken mit einem weiteren in der vorliegenden Rechnung nicht erfaßten Freiheitsgrade zustande. Zwischen etwa 30 und 40° tauschen sich die beiden Äste aus, was auf das Vorhandensein zweier miteinander gekoppelter Freiheitsgrade hinweist. Bei quadratischen Platten des Schnittes $X_{90^\circ, 90^\circ}$ beobachtete Mason¹⁾ ebenfalls diese hier auftretenden vier Schwingungen.

¹⁾ W. P. Mason, Bell Syst. Techn. Journ. 13, 405, 1934.

Für $\vartheta = 0^\circ$ bzw. 180° werden diese Platten identisch mit denjenigen für $Y_{00,0^\circ}$.

9. Plattenschnitt $P_{00,90^\circ,\psi} \equiv X_{90^\circ,\psi}$.

Für die Elastizitätsmoduln ergeben sich aus Gleichung (9) durch Einführung der Transformation (3) für $\vartheta = 90^\circ$ die Ausdrücke:

$$\left. \begin{aligned} s'_{11} &= s_{11} \cos^4 \psi + s_{33} \sin^4 \psi + \frac{1}{2} (2 s_{13} + s_{44}) \sin^2 2 \psi + \\ &\quad + s_{14} \sin 2 \psi \cos^2 \psi, \\ s'_{22} &= s_{11} \sin^4 \psi + s_{33} \cos^4 \psi + \frac{1}{2} (2 s_{13} + s_{44}) \sin^2 2 \psi - \\ &\quad - s_{14} \sin 2 \psi \sin^2 \psi, \\ s'_{12} &= \frac{1}{2} (s_{11} + s_{33} - s_{44} - 2 s_{13}) \sin^2 2 \psi - \frac{1}{2} s_{14} \sin 4 \psi + s_{13}, \\ s'_{66} &= (s_{11} + s_{33} - s_{44} - 2 s_{13}) \sin^2 2 \psi - s_{14} \sin 4 \psi + s_{44}, \\ s'_{16} &= s_{11} \sin 2 \psi \cos^2 \psi - s_{33} \sin 2 \psi \sin^2 \psi - \\ &\quad - \frac{1}{2} (2 s_{13} + s_{44}) \sin 4 \psi - s_{14} \cos \psi \cos 3 \psi, \\ s'_{26} &= s_{11} \sin 2 \psi \sin^2 \psi - s_{33} \sin 2 \psi \cos^2 \psi + \\ &\quad + \frac{1}{2} (2 s_{13} + s_{44}) \sin 4 \psi - s_{14} \sin \psi \sin 3 \psi. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Die piezoelektrischen Koeffizienten lauten nach Gleichung (11) unter Benutzung derselben Transformation

$$\left. \begin{aligned} d'_{11} &= d'_{12} = d'_{16} = d'_{21} = d'_{22} = d'_{26} = 0, \\ d'_{31} &= -d_{11} \cos^2 \psi - \frac{1}{2} d_{14} \sin 2 \psi, \\ d'_{32} &= -d_{11} \sin^2 \psi + \frac{1}{2} d_{14} \sin 2 \psi, \\ d'_{36} &= -d_{11} \sin 2 \psi + d_{14} \cos 2 \psi. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Alle drei Schwingungen sind im ganzen Winkelbereich allein durch die Feldkomponente E_x , die in diesem Falle in das Feld E_x übergeht, anregbar.

Bei der Berechnung der Eigenfrequenzen ist wieder die kubische Gleichung (6) aufzulösen. Hinsichtlich des Bewegungszustandes gilt das unter Abschnitt 8 Gesagte. Die spezielle Lage der Platten in Abhängigkeit vom Winkel ψ zu den Hauptachsen des Kristalles und den natürlichen Flächen R und z sei in Fig. 7 nochmals besonders hervorgehoben. Speziell für $\psi = 0$ geht die X' -Achse in die Y -Achse, die Y' -Achse in die Z -Achse des natürlichen Koordinatensystems über. Für diesen Winkel stellt also $s'_{11} = s_{22} = s_{11}$ den Elastizitätskoeffizienten in Richtung der natürlichen Y -Achse, $s'_{22} = s_{33}$ denjenigen für die natürliche Z -Achse dar. In Fig. 7 ist ferner für rechts- und linksdrehenden Quarz das Vorzeichen der bei Druck auf den Rand bzw. bei Druck auf ein Element der Plattenfläche auf der nach oben gelegenen Fläche entstehenden piezoelektrischen Ladung angegeben.

Die Gleichung (6) ist für $a = 1$, wie sich allgemein zeigen läßt, für beliebige Werte der beiden die Plattenebene bestimmenden Winkel φ und ϑ invariant gegenüber einer Transformation in ψ , d. h. nach dem ursprünglichen Ansatz sind die drei Eigenfrequenzen der Längsschwingungen einer quadratischen Platte allein abhängig von der Richtung der Plattennormale und unabhängig von der speziellen Lage der Kanten.

In Fig. 8 sind die aus Gleichung (6) mit $a = 0,877$ unter

Verwendung der Ausdrücke (18) als Funktion von ψ berechneten Werte N_1, N_2, N_3 , ferner die drei für $a = 1$ sich ergebenden, von ψ unabhängigen

Werte $(N_1)_{a=1}, (N_2)_{a=1}, (N_3)_{a=1}$ eingetragen. Weiter

sind in Fig. 8 die gemessenen Werte angegeben. An den-

jenigen Stellen, an denen s'_{11} bzw. s'_{22} als Funktionen von ψ Extremwerte besitzen, wird

s'_{16} bzw. s'_{26} Null, wie sich unmittelbar durch Differentiation der entsprechenden

Ausdrücke von (18) ergibt. Für $\psi = 41^\circ 44'$ wird $s'_{16} = 0$,

s'_{11} besitzt ein Minimum, für $\psi = 71^\circ 33'$ wird $s'_{26} = 0$, s'_{22}

besitzt ein Maximum. Dies sind die beiden Richtungen,

auf die Meissner zuerst hingewiesen hat. Da an diesen Stellen für s'_{11} bzw. s'_{22} wegen

des Verschwindens von s'_{16} bzw. s'_{26} die Kopplungen mit dem transversalen durch s'_{66} gegebenen

Freiheitsgrad fortfallen, so hat bei $\psi = 41^\circ 44'$ die Schwingung N_1 , bei

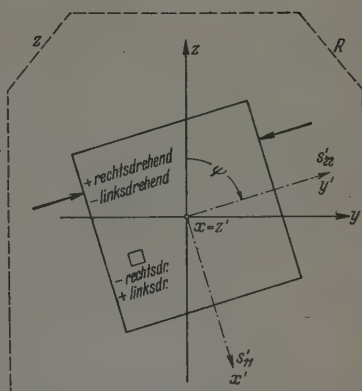


Fig. 7. Lage der Quarzplatten X_{90°, ψ gegenüber den natürlichen Kristallachsen.

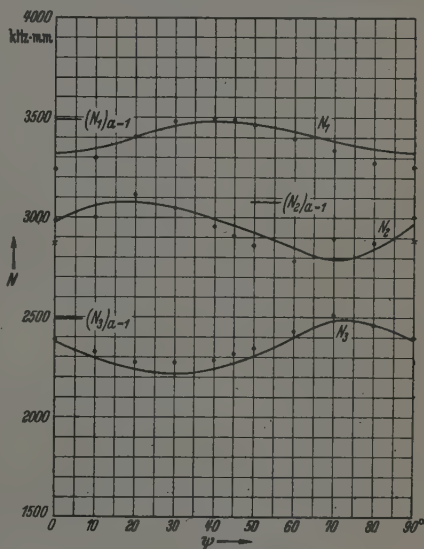


Fig. 8. Schwingungskoeffizienten der Quarzplatten X_{90°, ψ .

bzw. s'_{26} die Kopplungen mit dem transversalen durch s'_{66} gegebenen Freiheitsgrad fortfallen, so hat bei $\psi = 41^\circ 44'$ die Schwingung N_1 , bei

$\psi = 71^\circ 33'$ die Schwingung N_3 in erster Näherung rein longitudinalen Charakter. An diesen beiden Stellen fallen die entsprechenden Wurzeln N_1 bzw. N_3 von Gleichung (6) für $a \neq 1$ mit denjenigen für $a = 1$ zusammen, wie man aus Fig. 8 ersieht. Die experimentellen Werte stimmen mit den berechneten sehr gut überein. Die stärker abweichenden Werte von N_2 bei $\psi = 20^\circ$ und $\psi = 70^\circ$ sind reell, wie sich an einer weiteren Versuchsplatte derselben Orientierung und desselben Formats ergeben hat. Auch hier bestätigt sich wieder, daß die vorliegende Gleichung (6) longitudinale Bewegungsvorgänge befriedigend wiedergibt, die transversalen Vorgänge eine Korrektur erfordern. Wie sich diese Korrektur auswirkt, erkennt man aus den Abweichungen des Verlaufes von N_1, N_2, N_3 als Funktion von ψ gegenüber dem von ψ unabhängigen Verlauf für $a = 1$.

10. Plattenschnitt $P_{90^\circ, \vartheta, \psi} \equiv Y_{\vartheta, \psi}$

Wir betrachten weiterhin eine Plattenserie, bei der der Winkel ϑ konstant ist, der Winkel ψ dagegen verändert wird. Die Elastizitätskoeffizienten (9), die sich durch die allgemeine Transformation (4) ergeben, lassen sich in der Form

$$\left. \begin{aligned} s'_{11} &= s_{11}^* \cos^4 \psi + s_{22}^* \sin^4 \psi + \frac{1}{4} (2 s_{12}^* + s_{66}^*) \sin^2 2\psi, \\ s'_{22} &= s_{11}^* \sin^4 \psi + s_{22}^* \cos^4 \psi + \frac{1}{4} (2 s_{12}^* + s_{66}^*) \sin^2 2\psi, \\ s'_{12} &= \frac{1}{4} (s_{11}^* + s_{22}^* - s_{66}^* - 2 s_{12}^*) \sin^2 2\psi + s_{12}^*, \\ s'_{66} &= (s_{11}^* + s_{22}^* - s_{66}^* - 2 s_{12}^*) \sin^2 2\psi + s_{66}^*, \\ s'_{16} &= s_{11}^* \sin 2\psi \cos^2 \psi - s_{22}^* \sin 2\psi \sin^2 \psi - \frac{1}{4} (2 s_{12}^* + s_{66}^*) \sin 4\psi, \\ s'_{26} &= s_{11}^* \sin 2\psi \sin^2 \psi - s_{22}^* \sin 2\psi \cos^2 \psi + \frac{1}{4} (2 s_{12}^* + s_{66}^*) \sin 4\psi \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

schreiben, wobei $s_{11}^* \dots$ Funktionen von ϑ allein sind und mit den Ausdrücken (12) $s'_{11} \dots$ für $Y_{\vartheta, 00}$ identisch sind.

Auf die Angabe der piezoelektrischen Koeffizienten sei verzichtet. Die drei Eigenschwingungen lassen sich außer für $\psi = 0$ und $\psi = 45^\circ$ durch ein Feld senkrecht zur Plattenebene (Erregung A) erregen. Es wurden zwei spezielle Plattengruppen mit den Winkeln $\vartheta = 38^\circ$ und $\vartheta = 128^\circ$ untersucht. Bei diesen speziellen Winkeln erhält man für $\psi = 0$ praktisch verschwindend kleine Temperaturkoeffizienten der Eigenschwingung N_3 (s. Abschnitt 6). Wegen der hier auftretenden Symmetrie genügt es, den Winkelbereich von 0 bis 45° zu betrachten. Die aus Gleichung (6) mit den

Ausdrücken (20) berechneten und die gemessenen Werte für $\vartheta = 38^\circ$ sind in Fig. 9, für $\vartheta = 128^\circ$ in Fig. 10 dargestellt. Für die Rechnung wurde wieder für a der Wert 0,877 zugrunde gelegt.

Für $\vartheta = 38^\circ$ (Fig. 9) fällt N_3 für $\psi = 0$ mit der transversalen Schwingung N_3 von $Y_{9,0^\circ}$ (Fig. 4), für $\psi = 45^\circ$ mit der longitudinalen Schwingung N_2 von $Y_{9,45^\circ}$ (Fig. 5) zusammen. Im Verlauf des Winkels ψ von

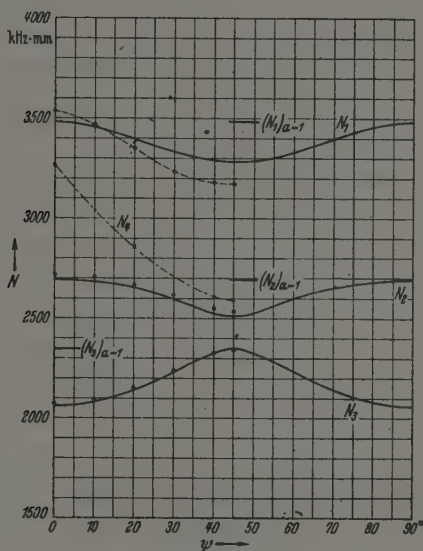


Fig. 9. Schwingungskoeffizienten der Quarzplatten $Y_{38^\circ, \psi}$.

0 bis 45° geht die in Fig. 9 durch N_3 dargestellte Schwingung von einem rein transversalen Bewegungszustand für Winkel $\psi = 0$ in einen rein longitudinalen Bewegungszustand für den Winkel $\psi = 45^\circ$ kontinuierlich über. Die Übereinstimmung zwischen Rechen- und Meßwerten ist bei N_2 und N_3 sehr gut, bei N_1 tritt die bereits bei $\psi = 45^\circ$ in Fig. 5 beobachtete Abweichung auf. In Fig. 9 sind außerdem die von ψ unabhängigen Werte $(N_1)_a=1$, $(N_2)_a=1$, $(N_3)_a=1$ eingetragen, die sich aus Gleichung (6) unter Verwendung der Ausdrücke (20) für $a = 1$ ergeben.

Weiter beobachtet man mittels Erregung A eine vierte Schwingung, die ebenfalls den Charakter einer Längsschwingung besitzt und von dem

Winkel ψ abhängt. Die Meßpunkte sind durch kleine Kreuze in Fig. 9 eingetragen. Der mit N_4 bezeichnete Verlauf des Schwingungskoeffizienten ist durch eine strichpunktierte Linie gekennzeichnet. Die Entstehung dieser Schwingung ist zunächst unbekannt.

Die zweite durchgemessene Plattenserie war unter dem Winkel $\vartheta = 128^\circ$ geschnitten. Die numerischen und experimentellen Ergebnisse sind in

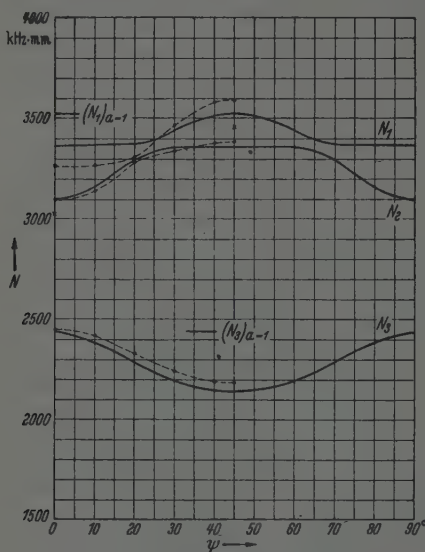


Fig. 10. Schwingungskoeffizienten der Quarzplatten Y_{128°, ψ .

Fig. 10 dargestellt. Für den Winkel $\psi = 0$ fällt N_2 mit N_3 für $Y_{\vartheta, 0^\circ}$ (Fig. 4), für den Winkel $\psi = 45^\circ$ fällt N_1 mit N_2 für $Y_{\vartheta, 45^\circ}$ (Fig. 5) zusammen, d. h. der Übergang von der transversalen Bewegung N_2 bei $\psi = 0$ in die longitudinale Bewegung N_1 bei $\psi = 45^\circ$ in Abhängigkeit von dem Winkel ψ geht unstetig vor sich. Diese beiden Schwingungen für $\psi = 0$ bzw. $\psi = 45^\circ$ sind durch denselben Elastizitätskoeffizienten beschrieben, worauf wir bereits in Abschnitt 7 hingewiesen haben. Weiter sind in Fig. 10 die vom Winkel ψ unabhängigen Ausdrücke $(N_1)_{a=1}$, $(N_3)_{a=1}$ eingetragen. $(N_2)_{a=1}$ fällt mit N_1 für $\psi = 0$ zusammen. Die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung für die Schwingungen N_2 und N_3 ist befriedigend. Bei N_1 ist die Abweichung größer, für den Winkel $\psi = 0$ beträgt sie 3%.

11. Plattenschnitt $P_{00,00,\psi} \equiv Z_\psi$.

Für diesen einfachsten Fall erhält man mittels der Transformationsgleichungen (4a) für die Elastizitätskoeffizienten (9).

$$\left. \begin{aligned} s'_{11} &= s'_{22} = s_{11}, & s'_{12} &= s_{12}, \\ s'_{66} &= s_{66} = 2(s_{11} - s_{12}), & s'_{16} &= s'_{26} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

und für die piezoelektrischen Koeffizienten (11)

$$\left. \begin{aligned} d'_{11} &= -d'_{12} = -\frac{1}{2}d'_{26} = -d_{11} \sin 3\psi, \\ d'_{21} &= -d'_{22} = \frac{1}{2}d'_{16} = d_{11} \cos 3\psi, \\ d'_{31} &= d'_{32} = d'_{36} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Die Elastizitätskoeffizienten s_{ik} sind von ψ unabhängig. Die Werte der sich aus Gleichung (7a) bzw. (7b) mit $a = 0,877$ ergebenden, von ψ unabhängigen Schwingungskoeffizienten lauten:

$$N_1 = 2892,60 \text{ kHz} \cdot \text{mm}; \quad N_2 = 2536,75 \text{ kHz} \cdot \text{mm}; \quad N_3 = 2225,20 \text{ kHz} \cdot \text{mm}.$$

Die experimentellen Ergebnisse an den Platten $\psi = 0$ bzw. $\psi = 90^\circ$ sind bereits in den Darstellungen für die Plattengruppe $Y_{\vartheta,00}$ in Fig. 4 bzw. für die Plattengruppe $X_{\vartheta,00}$ in Fig. 6, diejenigen für die Platte $\psi = 45^\circ$ in der Darstellung für $Y_{\vartheta,45^\circ}$ jeweils für $\vartheta = 0$ enthalten. Gemäß Gleichung (22) ist die Anregung der drei Schwingungen nur durch eine der Erregung B (Fig. 3b) entsprechenden Elektrodenanordnung möglich, und zwar ist zur Erregung der longitudinalen Schwingungen N_1 und N_2 der Platte $\psi = 0$ ein elektrisches Feld parallel zur natürlichen X -Achse, zur Erregung der transversalen Schwingung N_3 ein Feld parallel zur Y -Achse erforderlich. Wie die Meßergebnisse an den Platten $\psi = 0, 25^\circ, 45^\circ$ zeigen, sind die Werte für die Schwingungskoeffizienten unabhängig von dem Winkel ψ . Die aus den Messungen an den drei Platten gebildeten Mittelwerte für die drei Schwingungskoeffizienten lauten:

$$N_1 = 2896,2_1 \text{ kHz} \cdot \text{mm}; \quad N_2 = 2550,9_6 \text{ kHz} \cdot \text{mm}; \quad N_3 = 2236,7_4 \text{ kHz} \cdot \text{mm},$$

wobei die Streuungen der Einzelwerte gegen die Mittelwerte bei N_1 $2,0^\circ/_{00}$, bei N_2 $1,2^\circ/_{00}$, bei N_3 $1,0^\circ/_{00}$ betragen. Die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Werten beträgt für die longitudinale Schwingung N_1 $1,3^\circ/_{00}$, für die longitudinale Schwingung N_2 $5,5^\circ/_{00}$, für die transversale Schwingung N_3 $5,1^\circ/_{00}$. Bei der Schwingung N_3 ist zu beachten, daß die empirisch ermittelte Größe α selbst nur auf $\pm 6^\circ/_{00}$ genau ist. Außer diesen drei Schwingungen tritt experimentell bei Erregung mittels eines zur X -Achse parallelen elektrischen Feldes eine vierte Schwin-

gung mit dem Schwingungskoeffizienten $N_4 = 2724,3_5$ mit einer Streuung von $1,60/_{00}$ der Werte der drei Platten gegen den Mittelwert auf, deren Entstehung noch ungeklärt ist.

Untersuchungen an Platten, die senkrecht zur optischen Achse geschnitten sind, führte früher Petržilka aus. Er fand eine Schwingung mit dem Schwingungskoeffizienten $N = 2891 \text{ kHz} \cdot \text{mm}^1$, die mit unserem Wert für N_1 sehr gut übereinstimmt, ferner ²⁾ ergeben sich aus den dort angegebenen Meßwerten an drei quadratischen Platten für die Schwingungskoeffizienten die Mittelwerte $N = 2738,6$ und $N = 2567,0$. Der erstere Wert stimmt mit unserem experimentellen Wert für N_4 bis auf $50/_{00}$, der letztere mit unserem experimentellen Wert für N_2 bis auf $60/_{00}$ überein.

Wir haben bei den vorstehenden Ausführungen die Plattendicke unberücksichtigt gelassen. Der Ansatz (5) bzw. (6) bezieht sich voraussetzungsgemäß auf unendlich dünne Platten. Bei dem untersuchten Plattenmaterial betrug das Verhältnis Kantenlänge zu Dicke etwa 17:1. Erfahrungsgemäß kann dieses Verhältnis als praktisch hinreichend groß betrachtet werden. Es wurde, um den Einfluß der Plattendicke auf den Schwingungskoeffizient festzustellen, bei einigen Platten bei gleichbleibender Kantenlänge die Dicke bis auf 0,5 mm verringert. Es ergab sich dabei eine Veränderung des Schwingungskoeffizienten um weniger als $0,50/_{00}$, so daß mit dem zugrunde gelegten Format praktisch die Voraussetzung sehr dünner Platten erfüllt war.

Zum Schluß sei auf die durch die vorliegende Untersuchung auftretende Problemstellung hingewiesen, deren Lösung uns vordringlich erscheint, um die Vorgänge der Längsschwingungen quadratischer und rechteckiger Platten abschließend behandeln zu können: Die Darstellung der transversalen Eigenschwingungen der Platte $Y_{3,00}$ einschließlich des isotropen Grenzfalles für $\vartheta = 0$ hinsichtlich Eigenfrequenz und Bewegungszustand.

Herrn Ing. H. Goering, der die numerischen Rechnungen, Herrn Dipl.-Ing. F. Krones, der die meßtechnische Auswertung durchgeführt hat, möchte ich hiermit meinen Dank aussprechen.

¹⁾ V. Petržilka, Hochfr.-Techn. u. Elektroak. **50**, 1, 1937.

²⁾ V. Petržilka, ZS. f. Phys. **97**, 436, 1935.

(Mitteilung aus der Zentralabteilung der Siemens & Halske A.-G.,
Berlin-Siemensstadt.)

Vereinfachte und erweiterte Theorie der Randschichtgleichrichter.

Von W. Schottky.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 27. September 1941.)

1. Die Schicht konstanter Raumladungsdichte. 2. Die allgemeine Strom-Spannungsbeziehung bei Gleichstrom. 3. Verhalten in Sperr- und Flußrichtung. 4. Vergleich mit der strengen Theorie. 5. Die Schicht konstanter Raumladungsdichte bei Wechselstrom. 6. Kapazitätsbeobachtungen an Selengleichrichtern. 7. Zur Frage des Gleichstromverhaltens von Selengleichrichtern. 8. Beobachtete und berechnete Kennlinien von Selengleichrichtern. 9. Bildkraft-Wirkungen bei Selengleichrichtern. 10. Wirkungen der diskreten Raumladungsverteilung in der Randschicht. 11. Verhältnisse bei unvollständiger Störstellen-dissoziation. 12. Anwendung auf den Kupferoxydulgleichrichter. (Zusammenfassung am Schluß.)

Das genauere Studium der Kupferoxydul- und Selengleichrichter¹⁾ hat zu der Erkenntnis geführt, daß bei diesen beiden Gleichrichteranordnungen, die bisher als die technisch wichtigsten anzusehen sind, eine völlige Ionisierung der (Defekt-)Elektronen abgebenden Störstellen in einer etwa 10^{-5} cm dicken, unmittelbar an das Gleichrichtermetal angrenzenden Schicht des Halbleiters anzunehmen ist. Ferner hat sich herausgestellt, daß das Gleich- und Wechselstromverhalten dieser Gleichrichter ganz überwiegend durch die Eigenschaften dieser „Erschöpfungsrandschicht“ („Durchführung“, S. 235) bestimmt ist, während die Schichten, in denen eine unvollkommene Ionisierung der Störstellen oder eine teilweise Kompensation der Störstellenladungen durch (Defekt-)Elektronenladungen vorhanden sind, nur eine geringe Rolle spielen.

Diese Erkenntnis ist nicht nur von physikalischem und technischem Interesse, sondern ermöglicht auch eine stark vereinfachte mathematische Darstellung der für diesen Gleichrichtertyp maßgebenden Erscheinungen;

¹⁾ W. Schottky u. E. Spenke, Zur quantitativen Durchführung der Raumladungs- und Randschichttheorie der Kristallgleichrichter, Wiss. Veröff. Siemens-Werke 18, 225, 1399; im folgenden zitiert als „Durchführung“; W. Schottky, Abweichung vom Ohmschen Gesetz in Halbleitern, Phys. ZS. 41, 570, 1940; W. Schottky, Über Sperrschichten, Schweizer Archiv. für angewandte Wissenschaft u. Technik, 7, 20–29 u. 82–86, 1941, im folgenden zitiert als „Archiv“; Annemarie Schmidt, Messungen an Selengleichrichtern und Sperrschichtzellen, ZS. f. Phys. 117, 754, 1941.

da überdies im Rahmen dieser Theorie eine geschlossene Darstellung der Strom-Spannungsbeziehungen bei Gleich- und Wechselstrom möglich wird, sollen im folgenden die wichtigsten Ergebnisse dieser vereinfachten Theorie dargestellt und mit der Erfahrung verglichen werden.

Im Hauptteil der Arbeit (1. bis 10. Abschnitt) wird in erster Linie auf die Verhältnisse beim Selengleichrichter Bezug genommen, über den, vor allem dank den neueren Untersuchungen der Guddenschen Schule, ein reichhaltiges Material von Gleich- und Wechselstrommessungen unter systematischer Variation des Elektronendenmetalls vorliegt. Die im 1. bis 5. Abschnitt entwickelte neue Theorie wird im 6. Abschnitt zunächst auf die Diskussion der Kapazitätsmessungen an Selengleichrichtern angewandt; sie erlaubt nicht nur den Fall homogener Störstellenverteilung zu behandeln, sondern ermöglicht auch in Fällen räumlich variierender Störstellenverteilung die Störstellendichte für verschiedene Entfernungen von der Metallelektrode zu bestimmen. Die Diskussion des beobachteten Gleichstromverhaltens von Selengleichrichtern mit geringer Defektelektronen-Austrittsarbeit des Deckmaterials ergibt bei höheren Temperaturen recht gute Übereinstimmung mit der Theorie und entscheidet gegen die Anwendbarkeit einer neuerdings von Davydov durchgeführten Kennlinienberechnung (7. und 8. Abschnitt). Um die besonders bei tieferen Temperaturen und hohen Austrittsarbeiten noch vorhandenen Abweichungen zu deuten, wird zunächst im 9. Abschnitt der Einfluß einer durch das Randfeld hervorgerufenen Herabsetzung der Austrittsarbeit auf die Kennlinie diskutiert (in Verallgemeinerung einer von Mott durchgeführten Rechnung). Es zeigt sich jedoch, daß diese Wirkungen, außer bei hohen Temperaturen und kleinen Austrittsarbeiten, stets von geringerer Größenordnung sind als gewisse, mit der diskreten Verteilung der Störstellenladungen zusammenhängende strukturelle Effekte, die im 10. Abschnitt diskutiert werden. Im 11. und 12. Abschnitt wird die Theorie endlich auch auf Gleichrichter mit unvollkommener Störstellendissoziation des Halbleiterinnern, jedoch einer dem Metall vorgelagerten Erschöpfungsrandschicht übertragen, und für den Kupferoxydulgleichrichter, der diesem Typ angehört, ebenfalls die Störstellenverteilung in der Nähe des Mutterkupfers ermittelt.

1. Die Schicht konstanter Raumladungsdichte.

In Fig. 1 sind die Energie- und Potentialverhältnisse in der Randschicht eines Selengleichrichters für den Fall des stromlosen Zustandes angedeutet. Um vom Fermi-Niveau E_F des Elektrodenmetalls in die Randschicht des Selen zu gelangen, haben die (mit \oplus bezeichneten) Defektelektronen die

Austrittsarbeit ψ_{\oplus} zu überwinden. Unmittelbar über dem Metall herrscht dann eine nur von ψ_{\oplus} abhängige Gleichgewichtskonzentration der Defektelektronen. Im Halbleiterinnern befinden sich die Defektelektronen auf einem Energieniveau E_{\oplus} , das sich durch Ausbildung einer „Diffusionsspannung“ V_D zwischen dem Rand und dem Innern der Selen-schicht automatisch so einstellt, daß zwischen den Defektelektronen des Seleninnern, deren Dichte durch den Störstellengehalt des Sells vorgegeben ist, und den Defektelektronen am Rande Gleichgewicht herrscht. Die Dicke der Raumladungsrandschicht, die zur Ausbildung der Potentialdifferenz V_D notwendig ist, hängt von der Raumladungsdichte innerhalb der Randschicht ab. In der Figur ist angenommen, daß sämtliche Störstellen des Sells spontan in Defektelektronen und negative Reste A^- dissoziiert sind; die Bezeichnung A deutet auf die Elektronen einfangende (Akzeptor-) Wirkung dieser Störstellen hin¹⁾. Im Gegensatz zum Cu_2O , wo bei Zimmertemperatur der größte Teil dieser Akzeptoren neutral ist, weil es einer Anregungsenergie bedarf, um ein Elektron aus dem ungestörten Gitter, unter Lückenbildung, an einem Akzeptor (Cu^{++}O^- -Stelle im Cu_2^+O^- -Gitter) anzulagern, deutet der Temperaturgang der Leitfähigkeit beim Selen darauf hin (vgl. 7. Abschnitt), daß bei Zimmertemperatur sämtliche A -Störstellen spontan aufgespalten sind, unter Bildung von A^- und einem freien Defektelektron. Infolgedessen sind in Fig. 1 auch im Seleninnern keine neutralen Störstellen A^{\times} eingezeichnet, sondern die Neutralität wird im Innern durch die Gleichheit der Zahl von A^- - und \oplus -Ladungen aufrechterhalten. Nach dem Metallrande zu nimmt die Dichte der Defektelektronen exponentiell mit ansteigendem Potential ab, während die Dichte der (unbeweglichen) A^- -Störstellen durch die Vorgeschichte der Schicht gegeben ist und nach Ausweis der Kapazitätsmessungen (vgl. 6. Abschnitt) vielfach in erster Näherung als räumlich konstant angenommen werden kann. Falls V_D groß gegen das Voltäquivalent \mathfrak{B} der Versuchstemperatur ist, liegt sogar der überwiegende Teil des Potentialabfalls V_D der Randschicht innerhalb einer Zone praktisch konstanter Raumladungsdichte A^- ; die in der Figur im Abstand l_k vom Metallrande gestrichelt eingezeichnete

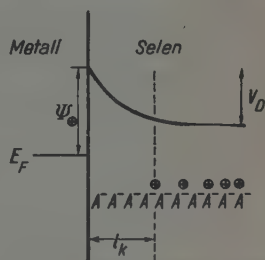


Fig. 1. Schicht konstanter Raumladungsdichte im Randschichtgebiet eines Selengleichrichters. (Stromloser Zustand.)

¹⁾ B. Gudden u. W. Schottky, Phys. ZS. 36, 717, 1935.

senkrechte Linie möge das Gebiet bezeichnen, an dem das Ortspotential V um den Betrag \mathfrak{B} oberhalb des Niveaus E_{\oplus} liegt; dann ist die Defektelektronendichte in dieser Zone bereits auf $1/e$ gesunken, und zwischen der Entfernung l_k und dem Metallrande kann die Defektelektronendichte gegenüber der Dichte der A^- -Ladungen praktisch vernachlässigt werden. Nimmt man nun noch hinzu, daß bei $V_D \gg \mathfrak{B}$ auch die Feldstärke im Abstand l_k als sehr klein gegenüber der Feldstärke \mathfrak{E}_R am Metallrand angesehen werden kann, so erkennt man, daß bei gegebenem V_D und gegebener A^- -Dichte die Dicke l_k und der Potentialverlauf in der Randschicht vollkommen bestimmt ist. Ist e die Elementarladung der als einwertig aufgeladen angenommenen Störstellen A^- , ϵ die Dielektrizitätskonstante des Selen, n_{A^-} die Zahl der A^- -Störstellen pro cm^3 , x die Entfernung vom Metallrand, so gilt, in elektrostatischen Einheiten:

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{4\pi n_{A^-} e}{\epsilon},$$

also, mit $\mathfrak{E}(x = l_k) \approx 0$

$$-\frac{dV}{dx} = \mathfrak{E}_x = \frac{4\pi e n_{A^-}}{\epsilon} (l_k - x) \quad (1)$$

und

$$V_D (\text{elst.}) = \frac{4\pi e n_{A^-}}{\epsilon} \frac{l_k^2}{2}; \quad (2)$$

für die Randfeldstärke $\mathfrak{E}_R(x = 0)$ gilt nach (1) und (2) die Beziehung:

$$\mathfrak{E}_R = \frac{2V_D}{l_k} = \sqrt{2V_D \cdot \frac{4\pi e n_{A^-}}{\epsilon}}. \quad (3)$$

Das Potential steigt also innerhalb der Schicht konstanter Raumladung mit konstanter Krümmung, d. h. parabolisch, vom Halbleiter zum Metallrande an. Zur vollständigen Bestimmung des Potentialverlaufs genügt es, wenn zwei von den drei Größen V_D , l_k und $\frac{4\pi e n_{A^-}}{\epsilon}$ bekannt sind. Auf die experimentellen Unterlagen zur Bestimmung dieser Größen kommen wir weiter unten zurück.

Zunächst soll jedoch noch der Potentialverlauf bei Anwesenheit eines zusätzlichen äußeren Feldes, also bei Stromdurchgang in Fluß- oder Sperrrichtung, berechnet werden. In Fig. 2 ist der Fall einer in Sperrrichtung angelegten Spannung vom Betrage U_{sp} dargestellt¹⁾. An der Randschicht liegt jetzt nicht mehr der Potentialfall V_D , sondern $V_D + U_{sp}$. (Hierbei ist unter U_{sp} , genau genommen, nur der auf die Randschicht entfallende,

¹⁾ Die Austrittsarbeiten φ_{\oplus} sollten in Fig. 1 bis 3 eigentlich gleich groß sein.

in „Durchführung“ mit $U^{(2)}$ bezeichnete Anteil der angelegten Sperrspannung zu verstehen; der auf das Halbleiterinnere entfallende Spannungsabfall $U^{(b)}$ kann jedoch in der Sperrichtung bei den technischen Cu_2O - und Selengleichrichtern vernachlässigt werden.) Ebenso wie im stromlosen Zustand ist es nun möglich, auch hier aus der gesamten Randschicht wiederum die dem Metall unmittelbar vorgelagerte Schicht konstanter Raumladung für sich zu betrachten und für diese Schicht entsprechende Beziehungen wie für den stromlosen Zustand aufzustellen. Die Grenze dieser Schicht möge, wie vorher, dadurch gegeben sein, daß in ihr die Dichte der Defektelektronen auf $1/e$ gesunken ist; der Spannungsunterschied der

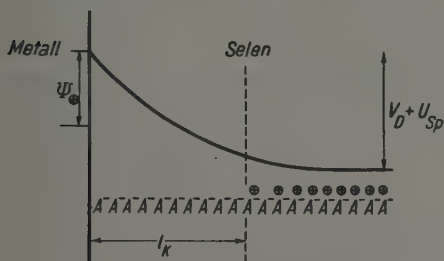


Fig. 2. Schicht konstanter Raumladungsdichte nach Anlegen einer Sperrspannung.

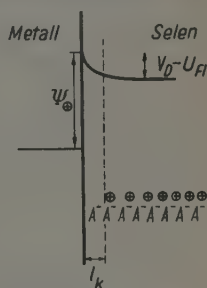


Fig. 3. Schicht konstanter Raumladungsdichte nach Anlegen einer Flußspannung.

Grenze gegen das Halbleiterinnere ist dann ebenfalls von der Größenordnung \mathfrak{B} und wird gegen $V_D + U_{Sp}$ vernachlässigt. Ferner wird die Feldstärke am äußeren Rande der Schicht konstanter Raumladung gegen die Randfeldstärke vernachlässigt. Dann gilt Gleichung (1) unverändert, jedoch tritt an Stelle von Gleichung (2)

$$V_D + U_{Sp} = \frac{4 \pi e n_A^-}{\epsilon} \cdot \frac{l_k^2}{2}, \quad (4)$$

und statt (3) erhält man

$$\mathfrak{E}_R = \frac{2(V_D + U_{Sp})}{l_k} = \sqrt{2(V_D + U_{Sp}) \cdot \frac{4 \pi e n_A^-}{\epsilon}}. \quad (5)$$

Aus (4) ergibt sich die für die Kapazitätseigenschaften der Randschicht (5. Abschnitt) wichtige Folgerung, daß die Schichtdicke proportional mit der Wurzel aus $V_D + U_{Sp}$ zunimmt; Gleichung (5) zeigt, daß auch die Randfeldstärke mit der Wurzel aus $V_D + U_{Sp}$ wächst.

Die Verhältnisse nach Anlegen einer Flußspannung endlich sind in Fig. 3 dargestellt. Man sieht, daß an der Randschicht, und damit praktisch

auch an der Schicht konstanter Raumladung, jetzt die Spannung $V_D - U_{Fi}$ liegt, so daß bei $U_{Fi} = V_D$ die Randschicht verschwunden ist. Nähert sich U_{Fi} dem Wert der Diffusionsspannung V_D bis auf Beträge von der Größenordnung \mathfrak{B} , so wird unsere Betrachtung ungenau; ebenso ist bei größeren Flußströmen der durch den Bahnwiderstand bedingte Spannungsabfall $U^{(b)}$ zu berücksichtigen. Mit diesen Vorbehalten gilt für die Flußrichtung:

$$V_D - U_{Fi} = \frac{4\pi en_A^-}{\epsilon} \frac{l_k^2}{2}, \quad (6)$$

$$\mathfrak{E}_R = \frac{2(V_D - U_{Fi})}{l_k} = \sqrt{2(V_D - U_{Fi}) \cdot \frac{4\pi en_A^-}{\epsilon}}. \quad (7)$$

2. Die allgemeine Strom-Spannungsbeziehung bei Gleichstrom.

Zwischen der an die Randschicht zusätzlich angelegten Spannung U ($= U_{Sp}$ oder U_{Fi}) und dem durch die Schicht pro Flächeneinheit hindurchgehenden Strom i besteht nach „Durchführung“, Gleichung (7, 11), S. 224, die allgemeine Beziehung

$$U = i \int_0^{l_k} \frac{dx}{\kappa} = i \int_0^{l_k} \frac{dx}{ebn_{\oplus}}, \quad (8)$$

wobei κ die Leitfähigkeit im Abstand x , b die Beweglichkeit, n_{\oplus} die örtliche Dichte der Defektelektronen bedeutet. Voraussetzung für die Gültigkeit von (8) ist, daß am Metallrande ($x = 0$) und am Rande der Raumladungsschicht ($x = l_k$) die Dichte n_{\oplus} praktisch unabhängig von U angenommen werden kann. (Die Existenz und Berücksichtigung einer Bildkraftanziehung am Metallrande wird, wie die nähere Überlegung zeigt, durch diese Voraussetzung nicht ausgeschlossen.) Eine weitere Voraussetzung von (8) ist die Annahme eines nur von der örtlichen Feldstärke \mathfrak{E}_x und der örtlichen Leitfähigkeit κ abhängigen Feldstromes $i_x = \kappa \mathfrak{E}_x$. Der Gültigkeit dieser Beziehung werden bei Feldern $\geq 10^4$ Volt/cm dadurch Grenzen gesetzt, daß bei solchen Feldern die ungeordnete Geschwindigkeit der Elektronen nicht mehr groß gegen die auf einer freien Weglänge erreichte Feldgeschwindigkeit ist. Es wird sich weiter unten herausstellen, daß die Randfeldstärken \mathfrak{E}_R schon ohne angelegtes Feld bei Selengleichrichtern den Wert 10^4 Volt/cm erheblich übersteigen können. Unter diesen Umständen ist es vielleicht wichtig darauf hinzuweisen, daß im stromlosen Zustand der dem Feldstrom entgegengesetzt gerichtete Diffusionsstrom automatisch dafür sorgt, daß auch bei beliebig starken Feldern — soweit sich das Verhalten der Elektronen dann überhaupt noch durch das korpuskulare Bild

genügend genau beschreiben läßt — die Bewegung der Elektronen an jeder Stelle einen vollkommen ungeordneten Charakter hat. Man wird also, um die Anwendbarkeit der Gleichung $i_j = \kappa \mathfrak{E}_x$ zu sichern, wohl nicht für die gesamte Feldstärke \mathfrak{E}_x , sondern nur für die gegenüber dem Nullzustand zusätzliche Feldstärke die Forderung $\lesssim 10^4$ Volt/cm zu erheben brauchen. Dadurch wird die Gültigkeit von (8) mindestens in einem gewissen Spannungsbereich um den Nullpunkt (Größenordnung $U = \pm 1/10$ Volt) gerechtfertigt¹⁾. Dagegen muß schon hier darauf hingewiesen werden, daß eine weitere in (8) enthaltene Voraussetzung, nämlich daß κ nur von x abhängig ist und durch die mittlere Dichte n_{\oplus} im Abstand x bestimmt werden kann, bei den technischen Gleichrichtern nicht mehr durchweg mit hinreichender Annäherung gültig zu sein scheint; es treten vielmehr in vielen Fällen Effekte auf, die anscheinend nur durch die Unterteilung der Raumladung in diskrete, an den \mathcal{A} -Stellen lokalisierte Elementarladungen zu erklären sind. Um jedoch diese Effekte herauszuschälen, ist es zunächst notwendig, die Kontinuumsstheorie der Raumladungsrandschicht zu entwickeln und mit der Erfahrung zu vergleichen.

Bei der Ermittlung der Strom-Spannungsbeziehungen im Rahmen dieser Theorie besteht nach Gleichung (8) die Aufgabe nur darin, die Dichte n_{\oplus} der Defektelektronen bei gegebenem i innerhalb der Zone konstanter Raumladungsdichte zu bestimmen. Hierfür steht die Gleichung

$$i = eb \left\{ n_{\oplus} \mathfrak{E}_x - \mathfrak{B} \frac{dn_{\oplus}}{dx} \right\} \quad (9)$$

[„Durchführung“, Gleichung (5, 03)] zur Verfügung, in der \mathfrak{E}_x durch (1) als Funktion von x gegeben ist, so daß sich bei gegebenen Randbedingungen n_{\oplus} als Funktion von x allgemein bestimmen lassen muß. Als Randbedingung an der Metallseite ($x = 0$) wählen wir die Annahme, daß n_{\oplus} unabhängig vom angelegten Feld durch die Austrittsarbeit ψ_{\oplus} vorgegeben und gleich n_R ist. Für $x = l_k$ sei $n_{\oplus} \approx n_H$, d. h. praktisch gleich der Defektelektronendichte im Halbleiterinnern.

Bei der Auswertung von (9) zur Bestimmung von $n_{\oplus}(x)$ kann vereinfachend von der Tatsache Gebrauch gemacht werden, daß der Hauptbeitrag zum Widerstandsintegral $\int \frac{dx}{\kappa}$ von den unmittelbar an das Metall angrenzenden Halbleiterschichten mit $n_{\oplus} \approx n_R$ geliefert wird. (Kerndicke, „Durchführung“, S. 284). In diesem Bereich kann aber $\mathfrak{E}_x \approx \mathfrak{E}_R = \text{const}$

¹⁾ Auch bei größeren Vorspannungen dürften die durch eine Feldabhängigkeit der Beweglichkeit b hervorgerufenen Abweichungen von Gleichung (8) und (9) noch keine allzu große Rolle spielen, im Gegensatz zu der oben weiterhin angedeuteten Strukturstörung.

gesetzt und später mit Hilfe von (3), (5) oder (7) durch U und V_D ausgedrückt werden. Gleichung (9) läßt sich dann in der Form schreiben:

$$\frac{dx}{ebn_{\oplus}} = \frac{\mathfrak{B}}{eb\mathfrak{E}_R} \cdot \frac{dn_{\oplus}}{n_{\oplus} \left(n_{\oplus} - \frac{i}{eb\mathfrak{E}_R} \right)}. \quad (10)$$

i bedeutet hierbei den Strom in der positiven x -Richtung, muß also in der Sperrichtung, wo die Defektelektronen aus dem Metall in den Halbleiter fließen, positiv, in der Flußrichtung negativ gerechnet werden. Einsetzen in (8) ergibt

$$U = \frac{\mathfrak{B}}{eb\mathfrak{E}_R} \cdot i \int_{n_R}^{n_H} \frac{dn_{\oplus}}{n_{\oplus} \left(n_{\oplus} - \frac{i}{eb\mathfrak{E}_R} \right)}.$$

Hierbei ist nach dem oben Gesagten der Beitrag, den das Gebiet $n_H > n_{\oplus} \gg n_R$ zum Integral der rechten Seite liefert, nur noch sehr geringfügig und, wegen der räumlichen Variation von \mathfrak{E}_x im Gebiet $n_{\oplus} \gg n_R$, in Wirklichkeit ungenau. Wir kommen hierauf noch verschiedentlich zurück, wollen aber zunächst diese Ungenauigkeit in Kauf nehmen. Durch Auswertung des Integrals ergibt sich (mit $ebn_R = \kappa_R$, $ebn_H = \kappa_H$)

$$U = \mathfrak{B} \ln \left\{ \frac{1 - \frac{i}{\kappa_H \mathfrak{E}_R}}{1 - \frac{i}{\kappa_R \mathfrak{E}_R}} \right\}. \quad (11)$$

Auflösung nach i ergibt die übersichtlichere Form

$$i = \kappa_R \mathfrak{E}_R \frac{1 - e^{-U/\mathfrak{B}}}{1 - e^{-(U+V_D)/\mathfrak{B}}}. \quad (12)$$

Hierbei ist noch im Nenner

$$\frac{\kappa_R}{\kappa_H} = \frac{n_R}{n_H} = e^{-V_D/\mathfrak{B}} \quad (9')$$

gesetzt, da im stromlosen Zustand für die n_{\oplus} die Boltzmann-Beziehung gilt. (Übrigens ist gerade das im Nenner auftretende, für $U \geq 0$ sehr kleine Exponentialglied dasjenige, das die Ungenauigkeit im Gebiet $n_{\oplus} \gg n_R$ repräsentiert.) — Durch Einsetzen der verschiedenen Werte (3), (5) und (7) für \mathfrak{E}_R erhält man aus (12) die Strom-Spannungsbeziehung bzw. den Widerstand dU/di für den Nullzustand, für die Sperr- und Flußrichtung.

3. Verhalten in Sperr- und Flußrichtung.

Für die Sperrichtung ist $i = +i_{sp}$, $U = +U_{sp}$ zu setzen. Für $V_D \gg \mathfrak{B}$ ist ferner für $U \geq 0$ das Exponentialglied im Nenner von (12)

vollkommen zu vernachlässigen. Man erhält so, durch Einsetzen von (5) in (12), für die Sperrrichtung die Beziehung

$$i_{sp} = \kappa_R \cdot \sqrt{\frac{8\pi e n_A^-}{\epsilon}} \cdot \sqrt{V_D + U_{sp}} (1 - e^{-U_{sp}/\mathfrak{B}}). \quad (13)$$

Der Sperrstrom steigt also zuerst nach Art einer Sättigungsfunktion mit U_{sp} an. Die Sättigung ist bereits bei $U_{sp} = 1 \mathfrak{B} \approx 25 \text{ mV}$ (bei Zimmertemperatur) nahezu erreicht; der weitere Anstieg erfolgt dann außerordentlich langsam mit $\sqrt{V_D + U_{sp}}$, so daß z. B. eine weitere Verdoppelung des Stromes erst ungefähr bei $U_{sp} = 3 V_D$ auftritt.

Bezeichnet man das Verhältnis $\left(\frac{U}{i}\right)_{U=0}$ mit R_0 , so folgt aus (13):

$$R_0 = \frac{\mathfrak{B}}{\kappa_R \cdot \sqrt{\frac{8\pi e n_A^-}{\epsilon}} \cdot \sqrt{V_D}}, \quad (14)$$

so daß (13) sich auch in der Form schreiben läßt:

$$i_{sp} = \frac{\mathfrak{B}}{R_0} \sqrt{1 + U_{sp}/V_D} (1 - e^{-U_{sp}/\mathfrak{B}}). \quad (13')$$

Gleichung (14) enthält die für den Einfluß der Metallelektrode und die Temperaturabhängigkeit des Randschichtwiderstandes wichtige Aussage, daß R_0 im wesentlichen umgekehrt proportional zu κ_R variiert, also in seinem Verhalten im wesentlichen durch die mit der Temperatur exponentiell variierende Gleichgewichtsdichte n_R der Defektelektronen unmittelbar an dem Metall bestimmt ist. (Vgl. hierzu einen demnächst erscheinenden Aufsatz „Über die Temperaturabhängigkeit der Gleichrichtereffekte“.)

Aus (13) läßt sich auch der für die Auswertung der Gleichrichterkennlinien wichtige differentielle Widerstand $\tilde{R}_{sp} = \frac{dU_{sp}}{di_{sp}}$ in bequemer Weise ermitteln. Man erhält:

$$\frac{\tilde{R}_{sp}}{R_0} = \frac{2 V_D}{\mathfrak{B}} \cdot \frac{\sqrt{1 + U_{sp}/V_D}}{1 + e^{-U_{sp}/\mathfrak{B}} [2 V_D/\mathfrak{B} \cdot (1 + U_{sp}/V_D) - 1]}. \quad (15)$$

Hier klingen die Glieder mit $e^{-U_{sp}/\mathfrak{B}}$ mit wachsendem U_{sp} schnell gegen 0 ab und es bleibt schließlich nur übrig:

$$\tilde{R}_{(U_{sp} \gg \mathfrak{B})} = R_0 \cdot 2 V_D/\mathfrak{B} \cdot \sqrt{1 + U_{sp}/V_D}. \quad (15')$$

Die für die Gleichrichtere Wirkung bei kleinen Wechselstromamplituden maßgebende Richtkonstante α_1 ist nach „Durchführung“, Gleichung (13, 02) und (13, 07), S. 256, in der Sperrrichtung definiert durch

$$\alpha_1 = \frac{d \ln \tilde{R}_{sp}}{d U_{sp}}.$$

Aus (15) folgt daraus

$$\alpha_1 (U_{Sp}=0) = \frac{1}{\mathfrak{B}} \cdot \left(1 - \frac{\mathfrak{B}}{V_D}\right) \quad (16')$$

und

$$\alpha_1 (U_{Sp} \gg \mathfrak{B}) = \frac{1/2}{U_{Sp} + V_D} \quad (16'')$$

Die Richtkonstante nimmt von der Spannung 0 bis zu hohen Sperrspannungen dauernd ab. Ihr reziproker Wert, der („Durchführung“, a. a. O.) die Bedeutung einer Abklingspannung hat, in der der Widerstand auf $1/e$ gesunken sein würde, ist bei $U = 0$ annähernd gleich der „Temperaturspannung“ \mathfrak{B} , bei hohen Sperrspannungen dagegen gleich der doppelten Summe von angelegter Spannung und Diffusionsspannung.

Für die Flußrichtung ist $i = -i_{Fl}$ und $U = -U_{Fl}$ zu setzen und für \mathfrak{E}_R Gleichung (7) zu benutzen. Das Exponentialglied im Nenner darf jetzt nicht mehr vernachlässigt werden. (12) erhält dann die Form

$$i_{Fl} = \kappa_R \sqrt{\frac{8\pi en_A}{\epsilon}} \cdot \sqrt{V_D - U_{Fl}} \cdot \frac{e^{U_{Fl}/\mathfrak{B}} - 1}{1 - e^{-(V_D - U_{Fl})/\mathfrak{B}}} \quad (17)$$

Der Flußstrom steigt hiernach für $U_{Fl} > \mathfrak{B}$ im wesentlichen exponentiell mit der Flußspannung an; erreicht die Flußspannung (abzüglich des Ohmschen Spannungsabfalls im Halbleiterinnern) den Betrag der Diffusionsspannung V_D , so wird $i_{Fl} = \infty$.

Zum Vergleich mit der strengen Theorie, die den Gang von i_{Fl} mit U_{Fl} bei der Annäherung an V_D zu berechnen gestattet, möge (17) für den Fall $U_{Fl} \gg \mathfrak{B}$, der im Zähler des letzten Faktors von (17) die Größe -1 zu vernachlässigen erlaubt, noch etwas umgeformt werden. Man erhält unter Benutzung von (9):

$$i_{Fl} (U_{Fl} \gg \mathfrak{B}) = \sqrt{2} \cdot \kappa_H \cdot \mathfrak{B} \sqrt{\frac{4\pi en_A}{\epsilon \mathfrak{B}}} \cdot \frac{\sqrt{(V_D - U_{Fl})/\mathfrak{B}}}{e^{(V_D - U_{Fl})/\mathfrak{B}} - 1} \quad (17')$$

Dieser Ausdruck geht, wie man durch Entwicklung der Exponentialfunktion im Nenner erkennt, mit Annäherung von U_{Fl} an V_D offenbar mit $[(V_D - U_{Fl})/\mathfrak{B}]^{-1/2}$ gegen ∞ .

4. Vergleich mit der strengen Theorie.

Der Widerstand R_0 und die Richtkonstante α_1 im stromlosen Zustand sowie die Grenzesetze für hohe Fluß- und Sperrströme sind bereits früher („Durchführung“) im Rahmen der strengen Theorie berechnet worden. Um die neuen Formeln mit den alten zu vergleichen, ist es jedoch notwendig,

die früher gegebenen Formeln für den hier betrachteten Fall der völligen Störstellendissoziation zu spezialisieren; dies bedeutet zugleich eine Ergänzung der früheren Darstellung, da dort nur der Fall, daß die Störstellen im Halbleiterinnern nur zu einem kleinen Teil dissoziiert sind, explizit behandelt wurde.

Man hat nunmehr die in „Durchführung“, Gleichung (8, 01), S. 233 für die relative Ladungsdichte $f(p) \equiv -\frac{\rho}{en_H}$ gegebene Formel durch die einfachere Formel

$$f(p) = 1 - p$$

zu ersetzen, wobei unter p die relative Dichte n_{\oplus}/n_H der Defektelektronen zu verstehen ist, die im größten Teil der Randschicht klein gegen das die konstante Dichte der geladenen Störstellen repräsentierende Glied 1 ist. Für den Nullwiderstand $R_0^{(2)}$ (ohne Bahnwiderstand) ergibt sich dann aus „Durchführung“, Gleichung (9, 06), (9, 10), (12, 01) sowie den Definitionen des § 5, S. 238, der Ausdruck

$$R_0^{(2)} = \frac{\mathfrak{B}}{\kappa_H \sqrt{\frac{8\pi en_H}{\varepsilon}} \sqrt{\mathfrak{B}}} \cdot \int_{p_R}^1 \frac{1-p}{p^2 \sqrt{\ln(1/p) - (1-p)}} dp. \quad (14_2)$$

Da unter den gemachten Annahmen $n_H = n_A$ ist, stimmt dieser Ausdruck mit (14) überein, wenn das Integral gleich

$$\frac{1}{p_R} \cdot \frac{1}{\sqrt{\ln 1/p_R}}$$

ist. Denn es wird dann, wegen $\kappa_H \cdot p_R = \kappa_R$ und $\mathfrak{B} \cdot \ln 1/p_R = V_D$, Gleichung (14₂) mit (14) identisch. In der Tat läßt sich aber in Analogie zu „Durchführung“ (10, 06) und (12, 05) zeigen, daß der obige Grenzwert der Wert ist, den das Integral in (14₂) für $\ln(1/p_R) \gg 1$ annimmt.

Für die Richtkonstante $(\alpha_1)_{U=0}$ ergab die strenge Theorie im Falle der Erschöpfungsrandschicht, unabhängig von der für die Dissoziation maßgebenden Größe p_3 , nach „Durchführung“, Gleichung (13, 07) und Fig. 8, S. 257, den Wert $1/\mathfrak{B}$. Dieser Wert gilt allerdings erst, sobald p_R mehrere Zehnerpotenzen kleiner als p_3 geworden ist. Es stellt sich nun heraus, daß Formel (16') des vorigen Paragraphen genauer als das Grenzgesetz $\alpha_1 = 1/\mathfrak{B}$ ist und auch im Rahmen der strengen Theorie erhalten wird, wenn man die Auswertung der dortigen allgemeineren Formeln (12, 04) und (13, 10) einen Schritt weitertreibt. Für volle Störstellendissoziation gelangt man dabei zu der Beziehung (16'), während der Fall $p_3 \ll 1$ im 11. Abschnitt dieser Arbeit behandelt wird.

Für das Verhalten bei hohen Sperrspannungen ergibt sich im Rahmen der strengen Theorie für den Fall $f(p) = 1 - p$ aus „Durchführung“, Gleichung (17, 06) bis (17, 08) und S. 238 die Beziehung

$$i_{sp} = \kappa_R \sqrt{\frac{8\pi en_H}{\varepsilon}} \sqrt{V_D - \frac{3}{2} \mathfrak{B} + U_{sp}^{(s)}}. \quad (18_2')$$

Hier tritt gegenüber (18) nur die Verringerung des V_D -Wertes um $\frac{3}{2} \mathfrak{B}$ als Korrektur auf; das Exponentialglied in (18) ist ja für $U_{sp} \gg \mathfrak{B}$ zu vernachlässigen.

Die strengere Formel für $\tilde{R}_{(U_{sp} \gg \mathfrak{B})}$ lautet dementsprechend

$$\tilde{R}_{(U_{sp} \gg \mathfrak{B})} = R_0 \cdot 2 V_D \mathfrak{B} \cdot \sqrt{1 - \frac{3}{2} \mathfrak{B} / V_D + U_{sp}^{(s)} / V_D}. \quad (15_2')$$

In der Flußrichtung erlaubt die strenge Theorie nur das Grenzesetz für i_{Fl} bei Annäherung von $U_{Fl}^{(s)}$ an die Schleusenspannung $U_S = V_D$ zu berechnen. Man erhält, mit $f(p) = 1 - p$, aus „Durchführung“, (14, 09) bis (14, 11), nach Ausführung der Integrationen und Auflösung nach $\gamma = i/i_0$:

$$i_{Fl(U_{Fl} \rightarrow V_D)} = \frac{i_0}{\sqrt{(V_D - U_{Fl}^{(s)})/\mathfrak{B}}}. \quad (17_2')$$

Da nach „Durchführung“, (5, 09) und (5, 05)

$$i_0 = \kappa_H \cdot \mathfrak{B} \sqrt{\frac{4\pi en_H}{\varepsilon \mathfrak{B}}}$$

ist, stimmt (mit $n_H = n_A^-$) (17₂') mit (17') für $(V_D - U_{Fl}^{(s)}) \ll \mathfrak{B}$ überein, bis auf den Faktor $\sqrt{2}$, um den i_{Fl} nach der Annäherungstheorie größer ist. Berücksichtigt man, daß bei Annäherung an V_D , d. h. an die Spannung, bei der die Schicht konstanter Raumladung völlig verschwindet und die Schichten mit $n_\oplus \approx n_H$ für den Randwiderstand wesentlich werden, die Voraussetzungen von Gleichung (12) notwendig ungenau werden müssen, so ist die Übereinstimmung immerhin noch über Erwarten befriedigend. Man wird also für $(V_D - U_{Fl}) \gg \mathfrak{B}$ Gleichung (17') als ziemlich gute Annäherung ansehen können und wird nunmehr rückwärts den Schluß ziehen dürfen, daß das strenge Grenzesetz (17₂') nur für $(V_D - U_{Fl}^{(s)}) \ll \mathfrak{B}$ angewandt werden darf, während für $(V_D - U_{Fl}) \gtrsim \mathfrak{B}$ die exponentielle Form des Nenners von (17') die Strom-Spannungsbeziehung beherrscht.

5. Die Schicht konstanter Raumladungsdichte bei Wechselstrom.

Während nach den im 2. Abschnitt gemachten Bemerkungen die Gleichstromaussagen der Randschichttheorie mit verschiedenen Vorbehalten zu versehen sind, ergeben sich für die kapazitive Widerstandskomponente bei Wechselstrombelastung von Randschichten mit konstanter Raumladungsdichte recht einfache und allgemeine Beziehungen, die von dem genaueren

Gleichstromverhalten unabhängig sind. Dieser schon früher¹⁾ hervor- gehobene Umstand läßt es, wenigstens für die Selengleichrichter, zweck- mäßig erscheinen, den Vergleich zwischen Theorie und Experiment zunächst eng an die Kapazitätsmessungen anzuschließen und die Frage des Gleich- stromverhaltens erst in zweiter Linie zu behandeln.

Wird (Fig. 4) die an eine Randschicht konstanter Raumladungsdichte angelegte Spannung U (z. B. in Sperrrichtung) vom Anfangswert U' auf den Wert U'' vergrößert, so wird dadurch die Schichtdicke von l'_k auf l''_k vermehrt, ohne daß inner- halb der Schicht l'_k zusätzliche Raumladungen auftreten. Die zu- sätzlichen Raumladungen sam- meln sich vielmehr im Gebiet zwischen $x = l'_k$ und l''_k an und bewirken zwischen $x = l'_k$ und dem Metallrande nur eine räum- lich konstante Zusatzfeldstärke, die auch gleich der Differenz der Randfeldstärken \mathcal{E}_R und $\mathcal{E}_{R''}$ in beiden Fällen ist. Die Randschicht kon- stanter Raumladungsdichte benimmt sich also gegenüber einer Spannungs- schwankung wie ein Kondensator von einer zwischen l'_k und l''_k liegenden Dicke; bei genügend kleinen Spannungsschwankungen ist offenbar die Ausgangsdicke l'_k maßgebend.

Durch die veränderte Spannung wird nach den vorangehenden Ab- schnitten natürlich auch der durch die Schicht hindurchgehende Leitungs- strom verändert. Erfolgen die Spannungswechsel so langsam, daß in jedem Moment innerhalb der Schicht der stationäre Zustand erreicht wird, so wird das wechselstrommäßige Gesamtverhalten der Schicht durch einen Kondensator wiedergegeben, der einen inneren Widerstand \tilde{R} oder eine „Ableitung“ $1/\tilde{R}$ besitzt, während seine Dicke gleich l_k und seine Di- elektrizitätskonstante gleich der des (störstellenfreien) Halbleiters ist. Diese Aussage gilt also auf jeden Fall für genügend tiefe Frequenzen. Ab- weichungen von diesem Grenzverhalten bei tiefen Frequenzen sind dann zu erwarten, wenn die Dichteverteilung $n_{\oplus}(x)$ bei der Spannung U'' noch nicht der stationären Verteilung $n''_{\oplus}(x)$ entspricht, sondern sich noch mehr oder weniger der Verteilung $n'_{\oplus}(x)$ nähert, die einer früheren Spannung

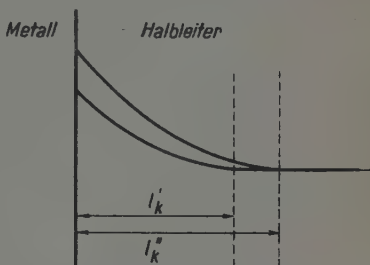


Fig. 4. Veränderung des Potentialverlaufs einer Randschicht konstanter Raumladungsdichte bei Spannungsänderung.

¹⁾ „Archiv“, S. 86.

entspricht. Um zu prüfen, von welchen Frequenzen an dieser Effekt berücksichtigt werden muß, wurde im Rahmen der Randschichttheorie des 1. bis 3. Abschnitts der zeitliche Abklingvorgang einer Verteilung $n_{\oplus}(x)$ verfolgt, der im Anfangszustand noch der Verteilung $n'_{\oplus}(x)$ entspricht, während das Feld sich in dem Zustand befindet, der der Spannung U'' entspricht. Es ergab sich hierbei eine „innere Zeitkonstante“

$$\tau_i = \frac{l_{k_0}^2}{4bV_D} \cdot (1 - e^{-eR \cdot x/B}). \quad (18)$$

Hierbei bedeutet l_{k_0} die Schichtdicke bei $U = 0$, b die Beweglichkeit der Defektelektronen. Eine Abhängigkeit der inneren Zeitkonstante von der angelegten Spannung und vom Ort ist hiernach nur in dem kleinen Teil der Randschicht vorhanden, der unmittelbar an das Metall grenzt; hier geht die Zeitkonstante τ_i mit x gegen 0. Im ganzen übrigen Teil der Randschicht ist der konstante Faktor $l_{k_0}^2/4bV_D$ maßgebend, der numerisch außerordentlich klein ist; mit den Werten $l_{k_0} = 10^{-5}$ cm, $b \approx 1$ cm/sec pro Volt/cm, $V_D \approx 0,35$ Volt für Selen (vgl. die folgenden Abschnitte) wird $\tau_i \approx 7 \cdot 10^{-11}$ sec. Unabhängig von diesem Absolutwert von τ_i zeigt sich, daß verglichen mit der „äußeren Zeitkonstante“

$$\tau_a = \tilde{R} \cdot C \quad (19)$$

der ganzen Randschicht, τ_i stets wesentlich kleiner ist; es ergibt sich für den ortsunabhängigen Teil von τ_i :

$$(\tau_i/\tau_a)_{U=0} = V_D/B \cdot e^{-V_D/B} \quad (20')$$

und

$$(\tau_i/\tau_a)_{U_{Sp} \gg B} = \frac{1}{2} (V_D/B)^{1/2} \cdot e^{-V_D/B}. \quad (20'')$$

Beide Verhältnisse liegen bei $V_D \approx 0,3$ Volt unter 10^{-4} . Damit ist gesichert, daß sich die Schicht konstanter Raumladungsdichte noch weit über die Frequenz $\omega = 1/\tau_a$ hinaus, bei der die Ohmsche und kapazitive Komponente des Wechselstromes gleich geworden sind, wie ein Kondensator mit der Dicke l_k und dem Widerstand \tilde{R} verhält; die Beschränkung auf „tiefe Frequenzen“ kann also praktisch wegfallen¹⁾.

¹⁾ Die genauen Werte von τ_i und τ_a in (18), (20') und (20'') sind nur im Rahmen der Kontinuumschichttheorie der Randschicht und ohne die Berücksichtigung von Feldemissionseffekten errechnet. Das Ergebnis $\tau_i \ll \tau_a$ wird jedoch durch die Berücksichtigung von Struktur- und Feldeffekten nicht geändert; die Teilchenströmungen, die innerhalb der Schicht (fast) konstanter Raumladungsdichte zur Anpassung an einen Zustand veränderter Gesamtspannung notwendig sind, sind eben stets klein gegen die Ströme, die notwendig wären, um die an den Grenzen der Raumladungsschicht auftretenden Zusatzladungen durch die Schicht hindurchzutransportieren.

Zu der gesuchten Beziehung zwischen C (pro cm^2) und U gelangt man, indem man in die Kondensatorformel

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi l_k} \quad (21)$$

die Beziehung (2), (4) oder (6) zwischen l_k und U einsetzt:

$$l_k = \frac{\sqrt{V_D + U}}{\sqrt{\frac{2\pi e n_{A-}}{\epsilon}}} \quad (22)$$

(U in Sperrrichtung positiv, in Flußrichtung negativ.) Man erhält dann

$$C = \sqrt{\frac{\epsilon e n_{A-}}{8\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{V_D + U}} \quad (23)$$

Die Kapazität einer Randschicht konstanter Raumladungsdichte wird also der Wurzel aus $V_D + U_{sp}$ bzw. $V_D - U_{Fl}$ umgekehrt proportional.

In der Form

$$1/C^2 = \frac{8\pi}{\epsilon e n_{A-}} \cdot (V_D + U) \quad (23')$$

läßt Gleichung (23) einen linearen Zusammenhang zwischen $1/C^2$ und U erkennen; diese Form ist also zur Prüfung gemessener (U, C) Beziehungen besonders geeignet. Man erkennt zugleich, daß die Steigung der ($1/C^2, U$)-Geraden der Störstellendichte n_{A-} umgekehrt proportional ist:

$$\frac{d(1/C^2)}{dU} = \frac{8\pi}{\epsilon e} \cdot \frac{1}{n_{A-}} \quad (24)$$

Diese Beziehung läßt nun noch eine Verallgemeinerung zu, die mit einem Schlage auch den Fall der inhomogenen Störstellenverteilung einer quantitativen Erfassung zugänglich macht. Im Falle einer bei x z. B. durch Elektronen- oder Ionenbombardement (Kathodenzerstäubung) hervorgerufenen „chemischen Sperrschicht“ ist eine Veränderung von n_{A-} mit x (Entfernung von der Metallelektrode) anzunehmen. Es ändert sich dann an den Verhältnissen von Fig. 4 nichts, als daß die Krümmung der gezeichneten Potentialkurven nicht mehr parabolisch ist; nach wie vor wird jedoch durch die Einbeziehung einer weiteren Schicht dl_k in das Raumladungsgebiet eine Zusatzfeldstärke

$$d\mathcal{E}_x = \frac{4\pi}{\epsilon} \cdot e \cdot n_{A-}(l_k) dl_k$$

hervorgerufen, die den Spannungsabfall an der Schicht um $l_k d\mathcal{E}_x = dU$ erhöht, so daß zu setzen ist

$$dU = \frac{4\pi}{\epsilon} \cdot e \cdot n_{A-}(l_k) \cdot l_k dl_k \quad (23'')$$

Durch Einsetzen von (21) folgt hieraus Gleichung (24) mit allgemeiner Gültigkeit. Unter n_{A-} ist dabei die Dichte am äußeren Rande der l_k -Schicht zu verstehen; bei ortsabhängiger Störstellendichte ist, wie vorher, l_k dadurch definiert, daß innerhalb l_k die Dichte der beweglichen Teilchen (Defektelektronen) gegenüber der Dichte der geladenen Störstellenreste (A^-) als klein (z. B. $= 1/e$) angenommen werden kann. Da n_{A-} im Falle völliger Dissoziation (und ebenso allgemein in „Erschöpfungsrandschichten“) zugleich die totale Störstellendichte n_A an der betreffenden Stelle bedeutet, kann in Gleichung (24) auch n_A an Stelle von n_{A-} gesetzt werden. Die Entfernung x , für die der betreffende n_{A-} -Wert gilt, wird mit $x = l_k$ nach (21) aus dem gemessenen C -Wert erschlossen.

Mit Hilfe von (24) ist es also möglich, die Verteilung der Störstellendichte in der Nähe der den Randschichtwiderstand hervorrufoenden Metallelektrode experimentell zu bestimmen. Im nächsten Kapitel wird hiervon die Rede sein. Hier möge zum Schluß, zur Stützung der für den Fall konstanter Raumladungsdichte aufgestellten Formel (23), noch ein Vergleich mit den Kapazitätsberechnungen der strengen Raumladungstheorie durchgeführt werden, die kürzlich von Spenke für den Fall der Störstellenreserve ebenso wie für den Fall der Störstellenerschöpfung der Randschicht durchgerechnet worden ist¹⁾. Wie bei den Gleichstromaussagen ist es auch hier nötig, die bei Spenke nur für den Fall der unvollständigen Dissoziation ($p_s \ll 1$) wiedergegebene Rechnung für den Fall der vollständigen Dissoziation abzuändern. Es stellt sich heraus, daß dies in der Formel, „Durchführung“ (3, 01), für die relative Raumladungsdichte $f(p)$ sowie in den durch Integration daraus gewonnenen Formeln dadurch zu geschehen hat, daß man f/p_s gegen 1 gehen läßt und p neben p_s vernachlässigt²⁾. Mit diesen Änderungen sind die für die Kapazitätätslänge l_G (bei hohen Sperrspannungen) und l_G^0 (bei $U = 0$) abgeleiteten Formeln für die Kapazitäten von Erschöpfungsrandschichten ohne weiteres auf den Fall völliger Dissoziation übertragbar, indem man in den Endformeln $f/p_s = 1$ setzt und $\ln p_s/p_R$ durch $\ln 1/p_R$ ersetzt. Wird schließlich noch die bei Spenke als Funktion von i angegebene Kapazitätätslänge l_G [Spenke, a. a. O., Gleichung (7, 14)] mittels der Beziehung (13) unseres 3. Abschnitts durch $V_D + U$ ausgedrückt, so gelangt man in den von Spenke behandelten Grenzfällen $U = 0$ und $U \gg V_D$ [$\gg \mathfrak{B}$] genau zu den Beziehungen, die

¹⁾ E. Spenke, Wiss. Veröff. d. Siemens-Werke 20, 40–67, 1941. —

²⁾ Eine Diskussion der Grundgleichungen (2, 13), (2, 17), „Durchführung“, S. 231–232, zeigt, daß im Falle völliger Dissoziation $f = p_s = \infty$ zu setzen ist. Auf die Formeln wirkt sich das in der oben angegebenen Weise aus.

aus Gleichung (22) dieses Abschnitts durch Spezialisierung auf diese beiden Grenzfälle hervorgehen. Das entspricht der bereits von Spenke festgestellten Tatsache, daß in diesen Grenzfällen die Kapazitätslänge gleich der Dicke der „Schicht konstanter Raumladungsdichte“ ist; es war jedoch nötig, diese Aussage für den Fall völliger Dissoziation durch direkte Anwendung der Rechenmethoden der strengen Theorie nachzuprüfen, weil im Gegensatz zum Fall $p_s \ll 1$, wo die Begrenzung der Schicht konstanter Raumladungsdichte definitionsgemäß durch den Wert $p = p_s$ bestimmt ist, im Fall völliger Dissoziation eine derartig strenge Bestimmung von l_p nicht möglich ist. Es ist auch zu bemerken, daß die Spenkeschen Rechnungen bisher noch nicht so weit durchgeführt sind, daß in (22) Glieder von der Größenordnung \mathfrak{B} neben V_D noch mit erfaßt werden.

6. Kapazitätsbeobachtungen an Selengleichrichtern.

Die in diesem Abschnitt zu besprechenden Messungen entstammen Untersuchungen von Frl. A. Schmidt, Prag, über die inzwischen in dieser Zeitschrift ¹⁾ berichtet worden ist. Als Meßgrundlage diente stets eine Versuchsreihe, in der die Ohmsche und kapazitive Komponente des Gesamtwiderstandes des betreffenden Selengleichrichters in Abhängigkeit von der Frequenz bei kleinen Wechselfeldamplituden aufgenommen wurde; die Meßpunkte wurden, wie in der Veröffentlichung von Deutschmann und Schottky über Kupferoxydgleichrichter ²⁾ in der komplexen Scheinwiderstandsebene aufgetragen. Dabei zeigte sich zunächst, daß die Meßpunkte, wie beim Cu_2O -Gleichrichter, sich recht genau auf einem Halbkreis anordneten, dessen Mittelpunkt auf der reellen Achse lag; das Schaltbild war demnach eine Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität, der ein (erheblich kleinerer) Widerstand vorgeschaltet war ³⁾. Wird dieser Vorschaltwiderstand als Bahnwiderstand der Selenschicht aufgefaßt, so bleibt für die gleichrichtende Randschicht eine reine Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität übrig, was mit den theoretischen Ansätzen des vorigen Abschnitts übereinstimmt. Bemerkenswert ist hierbei, daß Abweichungen von der Halbkreisconfiguration auch bei Frequenzen, die über eine Zehnerpotenz oberhalb der Eigenfrequenz $1/\tau_a$ (Meßpunkt am Scheitel des Halbkreises) lagen, bei den Messungen mit $U = 0$ und im

¹⁾ Annemarie Schmidt. ZS. f. Phys. 117, 754, 1941. — ²⁾ Phys. ZS. 30, 839, 1929. — ³⁾ Das zweite, bei Schottky-Deutschmann diskutierte Ersatzschaltbild, das als Reihenschaltung von Kapazität und (kleinem) Widerstand darstellbar ist, dem ein (großer) Widerstand parallel liegt, konnte aus verschiedenen Gründen unberücksichtigt bleiben.

Sperrgebiet noch kaum zu erkennen waren, so daß auch die theoretische Forderung $\tau_i \ll \tau_a$ ihre Bestätigung findet. Im Flußgebiet wurde allerdings für $\omega > 1/\tau_a$ mit zunehmendem U_{F_i} (bis etwa 0,25 Volt) eine immer deutlicher werdende Abweichung beobachtet, die die Kapazität bei hohen Frequenzen als zu groß erscheinen ließ. Es ist jedoch anzunehmen, daß dieser Vorgang nichts mit Ausgleichsvorgängen innerhalb der Randschicht zu tun hat, sondern durch einen kleinen Randschichtwiderstand mit Parallelkapazität auf der Seite der „sperrfreien“ Elektrode (Ni) hervorgerufen ist; wegen der bedeutend kleineren Zeitkonstante¹⁾ dieser Gegen-Randschicht

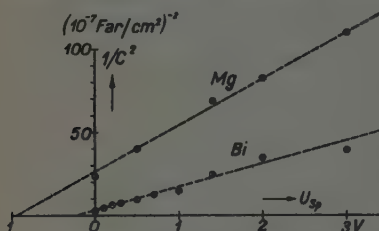


Fig. 5. Kapazität des Mg/Se- und Bi/Se-Gleichrichters in Abhängigkeit von der Vorspannung. $1/C^2$ gegen U_{sp} .

ist ja zu erwarten, daß diese sich bei kleineren Frequenzen nur durch ihren Ohmschen Widerstand (Zusatz zum „Bahnwiderstand“) bemerkbar macht und erst bei hohen Frequenzen durch eine Vergrößerung der kapazitiven Komponente in Erscheinung tritt. Da ferner die Zeitkonstante der eigentlich gleichrichtenden Randschicht mit zunehmender Flußspannung

zugleich mit ihrem Widerstand absinkt, während auf der Gegenseite der umgekehrte Gang zu erwarten ist, wird es verständlich, daß die ganze Störung erst im Flußgebiet merklich wird. Für das Sperrgebiet, mit dem wir uns hier zunächst beschäftigen, bedingt der ganze Effekt jedenfalls nur eine sehr geringe Unsicherheit in der Bestimmung der wahren Randschichtkapazitäten an der Seite der gleichrichtenden Elektrode.

In Fig. 5 sind die Ergebnisse der Kapazitätssmessungen an zwei verschiedenen Selengleichrichtern im Gebiet zwischen $U_{sp} = 0$ und $U_{sp} = 3$ Volt in der Gleichung (28') entsprechenden Form dargestellt. In beiden Fällen wurde das Selen in möglichst gleicher Weise auf eine vernickelte Grundplatte („sperrfreie Elektrode“) aufgetragen und der üblichen Wärmebehandlung unterworfen; die für den Gleichrichterwiderstand maßgebende Deckelektrode wurde, wie in den Schweickertschen Meßreihen²⁾, auf die kalte Selenschicht nachträglich thermisch aufgedampft. Bei der unteren Kurve handelt es sich um eine Wismutdeckschicht, bei der oberen um aufgedampftes Mg.

¹⁾ Vgl. Gleichung (27), Abschnitt 7 dieser Arbeit. (An der Gegenelektrode ist κ_R wesentlich kleiner als an der sperrenden Elektrode.) — ²⁾ Vgl. W. Schottky, Phys. ZS. 41, 570, 1940.

Man erkennt, daß sowohl beim Bi/Se wie beim Mg/Se-Gleichrichter die Beziehung zwischen $1/C^2$ und U annähernd eine lineare ist. Ob kleine systematische Abweichungen bestehen, würde sich nur durch Untersuchung einer größeren Zahl gleichartig hergestellter Gleichrichter entscheiden lassen; jedenfalls liegen die Abweichungen der $1/C^2$ -Werte von der Geraden unter 20%, d. h. die Unterschiede der $1/C$ -Werte vom Sollwert unter 10%, im Gegensatz zu dem gleich zu behandelnden Fall der durch Kathodenzerstäubung aufgebrachten Deckelektroden, wo große systematische Abweichungen vorhanden sind.

Aus den bisher vorliegenden Messungen an thermisch aufgedampften Mg- und Bi-Elektroden kann man jedenfalls schließen, daß die Theorie der „Randschicht konstanter Raumladungsdichte“ hier in erster Näherung mit den Beobachtungen übereinstimmt, daß man also die Störstellendichte im Selen hierbei in der Tat als homogen annehmen kann. Für den Mg/Se-Gleichrichter ist diese Feststellung insofern recht weitgehend, als hier die Bildung einer isolierenden Magnesiumselenidschicht unter der Mg-Elektrode von vornherein nicht ausgeschlossen werden konnte; wäre eine solche heterogene Zwischenschicht für das Kapazitäts- und Widerstandsverhalten des Mg/Se-Gleichrichters maßgebend, so würde man eine von der Vorspannung unabhängige Kapazität erwarten. Statt dessen zeigen die Messungen, daß die kapazitiv wirksame Randschicht mit zunehmender Sperrspannung immer weiter in die Selschicht hineinwächst, so daß auch hier ein Mechanismus maßgebend sein muß, der nicht durch eine feste Fremdschicht, sondern nur im Sinne der hier vertretenen Raumladungstheorie zwanglos zu erklären ist.

Die Steigung der beiden Geraden in Fig. 5 ist von gleicher Größenordnung (Unterschied etwa 1:2). Das deutet nach Gleichung (28'') darauf hin, daß die Störstellendichte n_A in beiden Fällen so ähnlich ist, wie es bei der gleichartigen Herstellung der in beiden Versuchen verwendeten Selschicht unter Berücksichtigung der „Fabrikationsstreuung“ zu erwarten war.

Weit beträchtlicher als die Unterschiede der Steigung der Mg- und Bi-Geraden sind die Unterschiede der von den gestrichelten Geraden gebildeten Ordinatenabschnitte bei $U = 0$, d. h. die relativen Unterschiede der Nullkapazitäten. Solcher Unterschied wäre nach der Theorie erklärbar, wenn der V_D -Wert beim Mg/Se-Gleichrichter bedeutend größer wäre als beim Bi/Se-Gleichrichter. Und zwar würden nach Gleichung (28') die V_D -Werte direkt aus den Achsenabschnitten der in das Flußgebiet verlängerten Spannungsachse abzulesen sein. Aus der Figur liest man für Bi einen

V_D -Wert von etwa 0,3 Volt, für Mg $V_D \approx 1$ Volt ab. Diese Bestimmungen sind um etwa $1/10$ Volt unsicher; unzweifelhaft ist aber, daß der Unterschied $V_D(\text{Mg}) - V_D(\text{Bi})$ über $1/2$ Volt beträgt. Werfen wir nun, zur Deutung dieses Befundes, nochmals einen Blick auf Fig. 1. Wegen des annähernd gleichen Störstellengehalts der Selenschicht in beiden Fällen kann die Höhe des Energieniveaus der (Defekt-)Elektronen im Seleninnern gegenüber der Fermi-Kante E_F des angrenzenden Metalls (gleichviel welcher Art) als annähernd gleich angenommen werden. Ein Unterschied von V_D bei Verwendung verschiedener Deckmetalle bedeutet also einen gleichen Unterschied der Halbleiter-Austrittsarbeiten ψ_{\oplus} zwischen beiden Deckmetallen. Nimmt man nun, mit Schweickert¹⁾, die Unterschiede der ψ_{\oplus} an der Grenze Metall/Halbleiter annähernd gleich den Unterschieden ψ_{Vak} der betreffenden Metalle an, so wird man, wegen $\psi_{Vak}(\text{Mg}) \approx 3,6$ Volt, $\psi_{Vak}(\text{Bi}) \approx 4,4$ Volt einen Unterschied von etwa 0,8 Volt erwarten, und zwar wegen der Defektleitung des Selens in dem Sinne¹⁾, daß die Austrittsarbeit ψ_{\oplus} , und damit auch der V_D -Wert, beim Mg um 0,8 Volt größer ist als beim Bi. Man kann also sagen, daß der Sinn und die Größenordnung des wichtigsten bei den Kapazitätsmessungen beobachteten Unterschieds zwischen dem Mg/Se- und Bi-Se-Gleichrichter durch die hier entwickelte Theorie verständlich gemacht wird. Auf eine weitere unabhängige Bestimmung von V_D beim Bi/Se-Gleichrichter wird im 7. Abschnitt zurückzukommen sein.

In einem interessanten Gegensatz zu den Ergebnissen an thermisch aufgedampften Metallschichten stehen die Resultate der Kapazitätsmessungen, die von Frl. Schmidt an Selenschichten mit kathodisch aufgestäubten Goldelektroden²⁾ erhalten worden sind. In Fig. 6 ist in der unteren Kurve zunächst zum Vergleich die $(1/C^2, U)$ -Kurve einer Selenschicht mit thermisch aufgedampfter Goldelektrode wiedergegeben. Die Meßpunkte zeigen eine offenbar unsystematische Streuung um eine Gerade, deren Steigung angenähert mit der in Fig. 5 beim Bi-Se-Gleichrichter dargestellten zusammenfällt; da Ordinaten- und Abszissenmaßstäbe gegenüber Fig. 5 im gleichen Verhältnis vergrößert sind, bedeutet das eine annähernd gleiche Störstellendichte wie beim Bi/Se-Gleichrichter.

¹⁾ Phys. ZS. 41, 570, 1940. — ²⁾ Anm. b. d. Korr. Es handelt sich, wie weiter unten angegeben, um „Elektrocell“-Sperrschichtzellen, die nach freundl. Mitteilung von Herrn Dr. F. Eckart, Prag, in Wirklichkeit wohl eine andere, wirksame Metallschicht unter der Goldelektrode enthalten. Man wird also im obigen Vergleich mehr Gewicht auf die tatsächlichen Unterschiede der beobachteten Störstellenverteilung (Fig. 6 und 7) als auf die Vergleichbarkeit der Herstellungsbedingungen zu legen haben.

Die $(1/C^2, U)$ -Kurve „bei kathodisch aufgestäubter Goldschicht“ zeigt ein ganz anderes Verhalten. Bereits die Anfangssteigung ist erheblich größer als beim thermisch aufgedampften Au; bei $U_{sp} \approx 0,3$ Volt erreicht dann die Steigung einen Höchstwert, der fast das Doppelte der Anfangssteigung beträgt, um dann über $U_{sp} = 0,8$ Volt rasch auf einen Wert abzusinken, der ungefähr dem der thermisch aufgedampften Elektroden entspricht. Bei höheren Spannungen wurde leider nicht gemessen.

Von fünf verschiedenen in annähernd gleicher Weise hergestellten Zellen zeigen vier die in Fig. 6 wiedergegebene S-Form der $(1/C^2, U)$ -Kurve

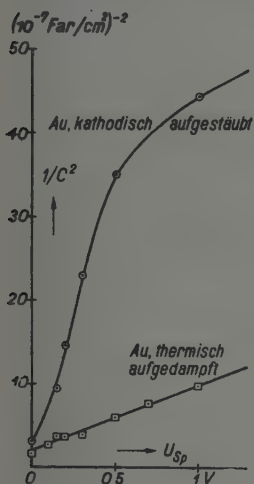


Fig. 6. Kapazität von weiteren Gleichrichtern verschiedener Herstellung in Abhängigkeit von der Vorspannung. $1/C^2$ gegen U_{sp} .

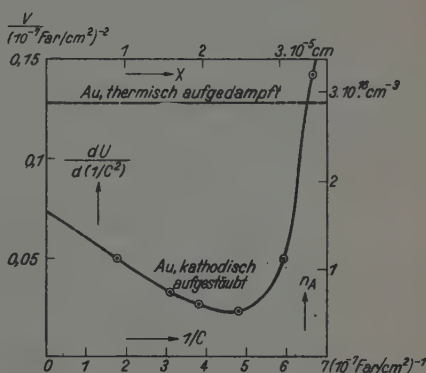


Fig. 7. Verteilung der Störstellendichte in unmittelbarer Nachbarschaft der „kathodisch aufgestäubten“ Elektrode bei einer Elektrocell-Zelle.

in ganz ähnlich ausgesprochener Weise; die fünfte Zelle unterscheidet sich nur dadurch, daß ihre Steigung noch wesentlich steiler ist und erst bei höheren Spannungen umbiegt. Die Besonderheiten der in Fig. 6 dargestellten Kurve für „kathodisch aufgestäubtes Gold“ können also als typisch für Zellen derartiger Herstellung (Elektrocell-Sperrschichtphotozellen von Falkenthal) angesehen werden.

In Fig. 7 ist die örtliche Verteilung der n_A -Werte in Abhängigkeit von der durch $1/C$ nach (21) bestimmten Entfernung x von der Elektrode dargestellt, wie sie sich durch Auswertung von Fig. 6 nach Formel (24) ergibt. Die numerischen Werte der x und n_A sind hierbei aus

Berechnungen nach (21') und (24') (s. w. u.) erschlossen. Man erkennt, daß bei den Elektrocell-Zellen eine Störstellenverarmung bevorzugt in $2 \dots 3 \cdot 10^{-5}$ cm Tiefe erscheint; in über $3 \cdot 10^{-5}$ cm Tiefe steigt dann die Störstellendichte wieder rasch auf den Normalwert an und scheint diesen sogar zu übersteigen. Der Wiederanstieg der Störstellendichte nach der Elektrode zu findet sich in allen Kurven wieder. Die Deutung dieser Kurven wäre aus verschiedenen Gründen von physikalischem und technischem Interesse; ehe jedoch weitere Schlüsse gezogen werden, erscheint es notwendig, die Frage etwaiger zeitlicher Veränderungen der Kapazität beim Anlegen höherer Sperrspannungen sorgfältig zu prüfen. Es wäre nicht undenkbar, daß sich die Störstellendichte unter dem Einfluß angelegter Felder verändert und daß dieser Effekt besonders bei störstellenarmen Schichten bemerkbar wird; die verschiedenen Meßpunkte von Fig. 6, obere Kurve, wären dann nicht der gleichen Störstellenverteilung zuzuordnen und würden eine Auswertung in Form von Fig. 7 nicht zulassen¹⁾.

Die zahlenmäßigen Beziehungen zwischen x bzw. l_k und C sowie zwischen n_A - und $\frac{(dI/C)^2}{dU}$ ergeben sich aus den Gleichungen (21) und (24) durch Umrechnung von elektrostatischen auf technische Einheiten. Man erhält zunächst

$$l_k \text{ (cm)} = 1,11 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{\epsilon}{4\pi} \cdot 1/C \text{ (Far/cm}^2\text{)}. \quad (21')$$

Über die Dielektrizitätskonstante des Selen liegen u. W. leider bisher nur Messungen im amorphen Zustand vor; Tammann und Boehme²⁾ geben bei 20° C $\epsilon = 6,80$ an. Rechnet man mit diesem Wert³⁾, so wird $\epsilon/4\pi = 0,50$, und die Skala der l_k - bzw. x -Werte in Fig. 7 erhält die angegebenen Werte. Es ergibt sich weiter, daß l_{k_0} beim Bi/Se-Gleichrichter

¹⁾ Anm. b. d. Korr. Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn F. Eckart zeigen die Elektrocell-Zellen bei einer jetzt, nach zwei Jahren wiederholten Untersuchung einen erheblich schwächeren und überdies fast geradlinigen Anstieg der $(1/C^2, U)$ -Kurve, die ihr Verhalten dem der thermisch bedampften Zellen stark annähert. Da das Meßverfahren annähernd das gleiche war, hat man diese Veränderung und damit auch die frühere Störstellenverteilung (Fig. 7, untere Kurve) mindestens zum Teil als reell anzusehen. Jedenfalls ist zu hoffen, daß die hier gegebenen Gesichtspunkte eine verlässliche Bestimmung sowohl des Momentanzustandes der Störstellenverteilung (in Abhängigkeit von Herstellung und Nachbehandlung), wie auch von deren kurz- und langzeitigen Veränderungen ermöglichen werden. Übrigens wird man hierbei auch die Möglichkeit von 1 verschiedener Kontaktfaktoren nicht ganz aus den Augen verlieren dürfen. — ²⁾ ZS. anorg. Chem. 197, 1, 1937. — ³⁾ Vgl. hierzu auch die Verwertung der Pfundschen Reststrahlenmessungen an metallischem Selen im 9. Abschnitt.

etwa $1 \cdot 10^{-5}$ cm, beim Mg-Gleichrichter etwa $2,7 \cdot 10^{-5}$ cm beträgt, und daß hier bei $U_{sp} = 3$ Volt Werte von etwa $6 \cdot 10^{-5}$ cm erreicht werden. Sollte die Dielektrizitätskonstantenmessung am Gleichrichter-Selen (in Vorbereitung) andere Werte von ϵ ergeben, so würden sich die l_k -Werte in gleichem Maße verkleinern oder vergrößern.

Zur numerischen Bestimmung von n_A^- folgt aus (24), wenn C in Far, U in Volt, dagegen ϵ und e in elektrostatischen Einheiten gerechnet wird:

$$n_A^- [\text{cm}^{-3}] = \frac{8\pi}{\epsilon e} \cdot 27 \cdot 10^{20} \frac{dU}{d(1/C^2)} [V \cdot (\text{Far}/\text{cm}^2)^2]. \quad (24')$$

Unter der Annahme einer einwertigen Elementarladung der Störstellen, $e = 4,78 \cdot 10^{-10}$, und mit $\epsilon = 6,8$ ergibt das

$$n_A^- [\text{cm}^{-3}] = n_A [\text{cm}^{-3}] = 2,26 \cdot 10^{31} \frac{dU}{d(1/C^2)} [V \cdot (\text{Far}/\text{cm}^2)^2]. \quad (24'')$$

Dadurch, daß in Fig. 5 bis 7 C in 10^{-7} Far/cm² gerechnet ist, erniedrigt sich der Faktor in (24'') auf $2,26 \cdot 10^{17}$ cm⁻³. Die in $[V \cdot (10^{-7} \text{ Far}/\text{cm}^2)^2]$ gerechneten reziproken Steigungen der $(1/C^2, U)$ -Geraden in Fig. 5 betragen etwa 0,07 für den Bi-Se-Gleichrichter und 0,036 für den Mg/Se-Gleichrichter. Daraus ergeben sich nach (24'') die Werte $n_A = 1,6 \cdot 10^{16}$ Teilchen pro cm³ für den Bi/Se-Gleichrichter, und $n_A = 8 \cdot 10^{15}$ Teilchen pro cm³ für den Mg/Se-Gleichrichter. Der Selengleichrichter mit aufgedampfter Au-Elektrode hat einen Störstellengehalt von etwa $3 \cdot 10^{16}$ Teilchen pro cm³, während der Au/Se-Gleichrichter mit „kathodisch aufgestäubter Elektrode“ zwischen einem minimalen n_A -Wert von weniger als $5 \cdot 10^{15}$ Teilchen pro cm³ und einem Höchstwert von über $3 \cdot 10^{16}$ Teilchen pro cm³ zu variieren scheint.

7. Zur Frage des Gleichstromverhaltens von Selengleichrichtern.

Die Ermittlung von Störstellendichten aus Kapazitätsmessungen ermöglicht zunächst, die Frage des Dissoziationsgrades der Störstellen im Seleninnern zu prüfen und damit die Grundlage der Rechnungen von Abschnitt 1 bis 5 experimentell zu bestätigen.

Bei Selengleichrichtern mit thermisch aufgedampften Metallelektroden ist nach Fig. 5, 6 und 7 die Dichte n_A der Störstellen im Bereich von 0 bis etwa 10^{-4} cm Entfernung von der Metallelektrode einigermaßen konstant und von der Größenordnung $1 \dots 3 \cdot 10^{16}$ Teilchen pro cm³. Nimmt man die gleiche Teilchendichte auch im Innern der Selen-schicht an, so ist es möglich, einen Vergleich zu ziehen zwischen der Zahl n_A der Störstellen und der Zahl n_H der Defektelektronen, die pro cm³ im Seleninnern vorhanden sind. Die letztere Zahl läßt sich im Prinzip aus Hall-Effektmessungen

an einer in Streifenform gebrachten Selenprobe gleicher Herkunft und Herstellung ermitteln. Derartige Messungen werden zur Zeit in Prag durchgeführt¹⁾; wir entnehmen ihnen folgendes:

In der Beziehung für die Leitfähigkeit des Halbleiterinnern

$$\kappa_H = eb n_H \quad (25)$$

(e Elementarladung, b Beweglichkeit) erhält die Größe b Werte von der Größenordnung 1 cm/sec pro Volt/cm. Mit $e = 1,56 \cdot 10^{-19}$ Coulomb wird κ_H , in $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ gemessen, gegeben durch

$$\kappa_H \approx 1,6 \cdot 10^{-19} n_H \quad (25')$$

Der Dissoziationsgrad n_H/n_A ist also gegeben durch

$$n_H/n_A \approx 6,5 \cdot 10^{18} \kappa_H/n_A \quad (26)$$

Die innere Leitfähigkeit des Gleichrichterselens ist, wie sowohl aus den Grenzwerten der Bahnwiderstände von Selengleichrichtern im Flußgebiet wie aus Streifenmessungen an gleichartig hergestellten Widerstandsproben folgt, von der Größenordnung $2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Daraus folgen nach (26), mit $n_A = 0,8 \dots 3 \cdot 10^{16}$, Dissoziationsgrade von $1,6 \dots 0,43$, d. h. innerhalb der Genauigkeit der benutzten Meßdaten, von der Größenordnung 1.

Dies Ergebnis, bei dem die Extrapolation der n_A -Werte vom Rande auf das Seleninnere noch einen gewissen Unsicherheitsfaktor enthält, wird bestätigt durch Prager Messungen über den Temperaturgang der Hall-Konstanten und des Widerstandes von massivem Gleichrichterselen. Hiernach sinkt bei den untersuchten Proben (nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn Dr. F. Eckart) die aus der Hall-Konstante ermittelte Teilchendichte n_H auf $1/10$, wenn die Probe von $+20$ auf -180° abgekühlt wird. Durch Anwendung der Störstellendissoziationstheorie¹⁾, deren Voraussetzungen wegen der geringen Störstellendichte als erfüllt gelten können, ermittelt man hieraus eine Ablösungsarbeit der Defektelektroden von den Störstellen von etwa 0,05 Volt. Mit diesem Wert errechnet man bei Zimmertemperatur praktisch vollständige Dissoziation, entsprechend den gemachten Voraussetzungen, während bei -180° im Halbleiterinnern etwa $9/10$ der Störstellen assoziiert sind. (In der Randschicht herrscht auch bei dieser Temperatur noch praktisch vollständige Störstellenerschöpfung.)

¹⁾ F. Eckart, Naturwissensch. 1941, S. 371. — ¹⁾ W. Schottky, ZS. f. Elektrochem. 45, 33, insbesondere Gleichung (36), S. 55, wo der Haftstellenfaktor (Klammerglied der rechten Seite) = 1 zu setzen ist.

Die nächste Frage, die in diesem Abschnitt diskutiert werden soll, ist die einer experimentellen Bestimmung von V_D aus Gleichstrommessungen. In den Gleichstrombeziehungen von Abschnitt 3 treten außer n_A - und universellen Konstanten nur noch die Größen κ_R und V_D als Parameter auf. Beide Größen sind mit der als hinreichend bekannt anzusehenden Größe κ_H durch die Boltzmann-Beziehung (9') verknüpft. Es bedarf also innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Theorie neben n_A - und κ_H nur der Ermittlung einer einzigen Größe, entweder κ_R oder V_D , um das Gleichstromverhalten im ganzen Fluß- und Sperrgebiet darzustellen.

Annäherungswerte von V_D sind schon im 6. Abschnitt aus Kapazitätsmessungen bestimmt worden; es ergab sich für den Bi/Se-Gleichrichter $V_D \approx 0,3$ Volt, für den Mg/Se-Gleichrichter $V_D \approx 1$ Volt. Eine größenordnungsmäßig genauere Bestimmung der V_D -Werte wäre möglich, wenn die Bestimmung von κ_R gelingt; wegen der logarithmischen Beziehung zwischen V_D und κ_R bedeutet eine Ungenauigkeit von κ_R um eine Zehnerpotenz nur eine Unsicherheit in V_D von 0,05 Volt bei Zimmertemperatur. Es ist also zweckmäßig, von einer Beobachtungsgröße auszugehen, die eine direkte einigermaßen genaue Bestimmung von κ_R gestattet. Hierfür eignet sich am besten der Nullwiderstand R_0 , der nach Gleichung (14) κ_R umgekehrt proportional ist; überdies sind nach den Ausführungen des 2. Abschnitts in der Nähe von $U = 0$ die Voraussetzungen der Theorie am besten gesichert.

Es stellt sich weiter heraus, daß man den unmittelbarsten Zusammenhang zwischen R_0 , κ_R und weiteren direkt beobachtbaren Größen erhält, wenn man das Produkt $R_0 C_0$ bildet, das die Bedeutung der „äußeren Zeitkonstanten“ τ_a des 5. Abschnitts (für $U = 0$) hat. Aus (2), (14), (21) und (9') ergibt sich

$$\tau_{a0} = R_0 \cdot C_0 = \frac{1}{2 \ln \frac{\kappa_H}{\kappa_R}} \cdot \frac{\varepsilon}{\kappa_R}, \quad (27)$$

also eine transzendente Beziehung zwischen κ_R und τ_{a0} , bei der jedoch das logarithmische Glied zunächst mit einem Annäherungswert eingesetzt und dann mit der nächsten Näherung bereits hinreichend genau festgelegt werden kann.

Für Bi/Se-Gleichrichter bei Zimmertemperatur folgt aus den Messungen von Schmidt (a. a. O.)

$$\left. \begin{array}{l} R_0 = 485 \Omega / \text{cm}^2 \\ C_0 = 7 \cdot 10^{-8} \text{ Far} / \text{cm}^2 \end{array} \right\} \text{ (Bi/Se-Gleichrichter).}$$

also $\tau_{a0} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$

Mit $\varepsilon = 6,3$ und $\kappa_H = 2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich hieraus unter Berücksichtigung des Umrechnungsfaktors $(9 \cdot 10^{11})^{-1}$ für ε auf technische Einheiten

$$\kappa_R = 5,4 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

und

$$V_D (20^\circ \text{ C}) = \mathfrak{B}_{200} \ln \frac{\kappa_H}{\kappa_R} = \mathfrak{B}_{200} \cdot 15,1 = 0,385 \text{ V.}$$

Dieser Wert von V_D muß aber (abgesehen von den Unsicherheiten in der Bestimmung von R_0 , C_0 und von ε) als untere Grenze des wirklichen Diffusionspotentials bei Zimmertemperatur angesehen werden, wie sich weiter unten bei der Diskussion der Feldeffekte ergeben wird. Die Korrektur scheint allerdings gerade beim Bi/Se-Gleichrichter (bei Zimmertemperatur) nicht erheblich zu sein. Jedenfalls stimmt der auf diese Weise bestimmte V_D -Wert beim Bi/Se-Gleichrichter mit dem aus den Kapazitätsmessungen Fig. 5 erschlossenen V_D -Wert innerhalb der Genauigkeitsgrenze des Kapazitätsverfahrens überein. Beim Mg/Se-Gleichrichter liegen die Verhältnisse etwas anders. Hier ergibt sich bei Zimmertemperatur im Mittel der Messungen an mehreren Objekten:

$$\left. \begin{array}{l} R_0 \approx 3,5 \cdot 10^8 \Omega / \text{cm}^2 \\ C_0 \approx 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ Far} / \text{cm}^2 \end{array} \right\} (\text{Mg/Se-Gleichrichter}).$$

daraus $\tau_{a0} \approx 6 \text{ sec}^1)$

Aus (27) ergibt sich hier der κ_R -Wert:

$$\kappa_R \approx 1,6 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

und:

$$V_D (20^\circ \text{ C}) \approx \mathfrak{B}_{200} \cdot 28 = 0,71 \text{ Volt.}$$

Hier besteht also gegenüber der V_D -Bestimmung aus Kapazitätsmessungen ($\approx 1 \text{ Volt}$) eine gewisse Diskrepanz. Sie läßt sich durch Feldemissionseffekte erklären, die κ_R um Größenordnungen erhöhen, während gleichwohl die Raumladungen, die von den feldmäßig vermehrten Defektelektronen herrühren, noch so gering sind, daß sie sich auf den Aufbau der Raumladungsschicht und damit auf die Kapazitätswerte noch nicht auswirken. Auf den Mg/Se-Gleichrichter sind also wohl die Kapazitäts-, aber nicht die Gleichströmaussagen der Randschichttheorie anwendbar²⁾.

¹⁾ Die Kapazitätsbestimmungen konnten bei diesen Gleichrichtern unter Vernachlässigung des Parallelwiderstandes durchgeführt werden. — ²⁾ In noch wesentlich stärkerem Maße trifft das auf Selengleichrichter mit solchen Deckmetallen zu, die in der Schweickertschen Reihe (a. a. O.) noch links vom Mg stehen, wie Ca, Ba und die Alkalimetalle.

Wir beschränken uns bei den weiteren Untersuchungen des Gleichstromverhaltens zunächst im wesentlichen auf den Bi/Se-Gleichrichter.

8. Beobachtete und berechnete Kennlinien an Selengleichrichtern.

In Fig. 8 sind in der bekannten bilogarithmischen Darstellung¹⁾ die Beobachtungswerte einer Gleichstrommeßreihe an einem Bi/Se-Gleichrichter bei Zimmertemperatur [A. Schmidt²⁾] dargestellt (Kurve *c*). Verglichen werden diese Beobachtungswerte einmal mit der theoretischen Kurve *b*, die nach der hier entwickelten Randschichttheorie für $V_D = 0,38$ Volt und $\mathfrak{B} = 0,025$ Volt nach Formel (18') berechnet ist; außerdem ist noch eine theoretische Kurve *a* eingezeichnet, die dem Fall vollkommener Störstellenreserve entsprechen würde. Die theoretischen Kurven *a* und *b* haben große Ähnlichkeit mit den Kurven „Durchführung“, Fig. 20, die durch zeichnerische Interpolation der damals allein bekannten Grenzesetze für sehr kleine und sehr große Sperrspannungen gewonnen wurden. Daß nunmehr für den Fall der völligen Störstellenerschöpfung, insbesondere bei vollständiger Störstellendissoziation, die theoretische Kurve für jeden V_D - und \mathfrak{B} -Wert quantitativ wiedergegeben werden kann, ist eine Folge der in Abschnitt 1 bis 3 durchgeführten vereinfachenden Behandlung des Falles der „Schicht konstanter Raumladungsdichte“ [Gleichung (13), Abschnitt 3]. Die explizite Darstellungsmöglichkeit der Kurve *a* (volle Störstellenreserve) verdankt man der bereits in der Einleitung erwähnten Arbeit von Davydov³⁾, in der die für Störstellenreserve gültigen Ansätze

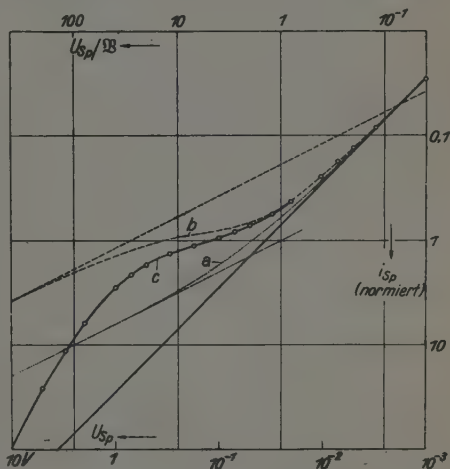


Fig. 8. Kennlinie des Bi/Se-Gleichrichters im Sperrspannungsgebiet, bilogarithmisch. *a* Reserverandschicht nach Davydov, *b* Erschöpfungsrandschicht, vollständige Dissoziation, ber. mit $V_D = 0,38$ Volt, *c* beobachtete Werte A. Schmidt.

bei vollständiger Störstellendissoziation, die theoretische Kurve für jeden V_D - und \mathfrak{B} -Wert quantitativ wiedergegeben werden kann, ist eine Folge der in Abschnitt 1 bis 3 durchgeführten vereinfachenden Behandlung des Falles der „Schicht konstanter Raumladungsdichte“ [Gleichung (13), Abschnitt 3]. Die explizite Darstellungsmöglichkeit der Kurve *a* (volle Störstellenreserve) verdankt man der bereits in der Einleitung erwähnten Arbeit von Davydov³⁾, in der die für Störstellenreserve gültigen Ansätze

¹⁾ Vgl. „Durchführung“, Fig. 16, 17, 19, 20, 21, 23; „Archiv“, Fig. 6–9.

— ²⁾ A. a. O., Fig. 8, Kurve 1. — ³⁾ B. Davydov, Transitional Resistances of Semi-Conductors, Journ. of Phys. USSR. 4, 335, 1941.

auf Grund zulässiger Annäherungsannahmen für das ganze Spannungsgebiet integriert wurden. Davydovs Formel (14), S. 937, lautet, in unsere Schreibweise übertragen und auf das Sperrgebiet angewandt:

$$i_{sp} = \sqrt{\kappa_H \kappa_R} \sqrt{\frac{8 \pi e n_H}{\epsilon}} \sqrt{\frac{\mathfrak{B}}{2}} (e^{-U_{sp}/\mathfrak{B}} + U_{sp}/\mathfrak{B} - 1)^{1/2}. \quad (28)$$

Diese Schreibweise entspricht unserer für den Fall völliger Störstellen-dissoziation gültigen Formel (18) und unterscheidet sich von ihr hauptsächlich durch das Fehlen des V_D -Parameters; die „Reserve“-Beziehung (28) ist universell, wenn man i_{sp} durch eine geeignete Konstante reduziert und U/\mathfrak{B}_{sp} als Abszisse aufträgt¹⁾. In Fig. 8 sind die Kurven a, b, c in ihren Konstantenwerten so gewählt, daß die Kurven bei sehr kleinen U_{sp} -Werten zusammenfallen, d. h. die R_0 -Werte der experimentellen und theoretischen Kurven sind einander angeglichen²⁾.

Ein Blick auf Fig. 8 zeigt, daß die experimentelle Kurve c mit der theoretischen Kurve a keine gemeinsamen Züge besitzt, was nach den Ausführungen des 7. Abschnitts über den Dissoziationsgrad der Selen-Störstellen zu erwarten war. An Stelle der mit wachsender Sperrspannung monoton von 1 auf $1/2$ abflachenden Steigung bemerken wir in der experimentellen Kurve am Anfang eine noch stärkere Abflachung von 1 auf etwa $1/3$, dem weiterhin wieder eine Versteilerung folgt, wobei Steigungen über 2 erreicht werden. Im Vergleich mit der theoretischen Kurve b , die mit dem aus dem 7. Abschnitt entnommenen V_D -Wert 0,38 Volt für den Bi/Se-Gleichrichter nach Gleichung (18) gezeichnet wurde, besteht dagegen im Gebiet kleiner U_{sp} -Werte gute Übereinstimmung; bei großen U_{sp} -Werten macht sich allerdings eine systematische stromerhöhende Abweichung immer stärker bemerkbar.

Daß es sich bei Abweichungen dieser Art um Wirkungen handelt, die durch Feldemission hervorgerufen sind, wurde schon wiederholt ausgesprochen. Die Untersuchungen von Schmidt, die sich u. a. auch über ein großes Temperaturintervall erstrecken, liefern interessante Belege zur Stützung dieser Annahme. Es stellt sich heraus, daß die Kennlinien-

¹⁾ In den Reserveformeln tritt V_D nur in der Verbindung $1 - e^{-(V_D + U)/\mathfrak{B}}$ auf, die sich im ganzen Sperrgebiet ($U \geq 0$) und bei $V_D \gg \mathfrak{B}$ nicht merklich von 1 unterscheidet; vgl. auch den Übergang von Gleichung (12) zu Gleichung (13) dieser Arbeit. Nur für $U_{Pl} \approx V_D$ wird dies Glied ausschlaggebend. — ²⁾ Die Absolutwerte der Ordinaten sind — willkürlich — dadurch bestimmt worden, daß für die Davydovsche Kurve a der Absolutbetrag des Klammer-Wurzelgliedes von Gleichung (28) aufgetragen wurde, der für kleine U_{sp} in die Funktion $U_{sp}/\mathfrak{B} \cdot 1/\sqrt{2}$ übergeht.

abweichungen in der Art von Fig. 8 dann besonders stark auftreten, wenn auch der Temperaturgang des Randschichtwiderstandes große Abweichungen gegenüber der hier zugrunde gelegten Theorie der rein thermischen Elektronen- (bzw. Defektelektronen-) Emission aufweist. Auf die Frage des Temperaturgangs der Randschichteffekte soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden; hier soll jedoch noch eine Darstellung gegeben werden, welche zeigt, daß die Abweichungen gerade beim Bi/Se-Gleichrichter mit abnehmender Temperatur, d. h. mit dem Zurücktreten der thermischen

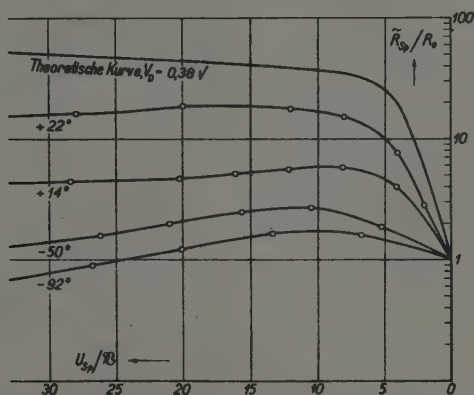


Fig. 9. Bi/Se-Gleichrichter, \tilde{R}_{Sp}/R_0 bei verschiedenen Temperaturen.

Effekte gegenüber den Feldeffekten systematisch zunehmen. Auf Grund der Messungen von Schmidt kann man eine Kurvenreihe bilden, die das Gleichstromverhalten des Bi/Se-Gleichrichters im Sperrgebiet bei verschiedenen Temperaturen zeigt und die durch Extrapolation auf noch etwas höhere als die bisher gemessenen Temperaturen den fast vollständigen¹⁾ Anschluß an die theoretische Kurve erwarten läßt.

Hierfür eignet sich sowohl wegen der vorliegenden Meßunterlagen²⁾ (gemessen wurde der Ohmsche Anteil des Wechselstromwiderstandes bei kleinen Spannungsschwankungen) wie auch aus Gründen der günstigsten graphischen Darstellung am besten die Wiedergabe des Verhältnisses \tilde{R}_{Sp}/R_0 , das im Rahmen der hier diskutierten Theorie durch Gleichung (15),

¹⁾ Über eine Restabweichung infolge von Bildkraftwirkungen vgl. den folgenden Abschnitt. — ²⁾ Es handelt sich um brieflich am 19. September 1940 mitgeteilte Messungen von A. Schmidt an Bi/Se-Gleichrichtern, nach Art der in ihrer Veröffentlichung a. a. O., Fig. 20 wiedergegebenen Kurven an Selen-Sperrschichtzellen.

Abschnitt 3, in Abhängigkeit von V_D/\mathfrak{B} und U_{Sp}/\mathfrak{B} gegeben ist. In Fig. 9 sind demgemäß als Abszissen die durch den betreffenden \mathfrak{B} -Wert dividierten U_{Sp} -Werte (zwischen $U_{Sp}/\mathfrak{B} = 0$ und 33) aufgetragen; Ordinaten sind in den Beobachtungskurven die für verschiedene U_{Sp} -Werte gemessenen

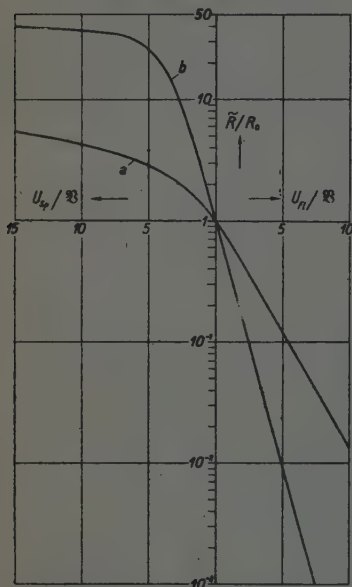


Fig. 10. Theoretische \tilde{R}/R_0 -Kurven in der Umgebung von $U = 0$. a Reservverandschicht (nach Davydov), b volle Dissoziation, $V_D = 0,38$ Volt.

und durch das betreffende R_0 dividierten \tilde{R}_{Sp} -Werte bei -92 , -50 , $+14$ und $+22^\circ$ in logarithmischer Darstellung. Die oberste Kurve ist die mit $V_D/\mathfrak{B} = 15,2$ aus (15) errechnete theoretische Kurve, die bei $\mathfrak{B} = 0,025$ Volt, $T = 298^\circ \text{ K} = 20^\circ \text{ C}$ dem im vorigen Abschnitt gefundenen Wert 0,38 Volt entsprechen würde¹⁾. Man erkennt, daß in der Tat mit zunehmender Temperatur eine systematische Annäherung der beobachteten Kurven an die theoretische stattfindet; wie weit sich diese Annäherung bei Erhöhung der Meßtemperatur noch fortsetzt, bleibt durch weitere Versuche zu klären.

Die Absolutwerte von R_0 sind bei den höheren Meßtemperaturen stark temperaturabhängig (Abfall zwischen 14 und 22° um etwa eine halbe Zehnerpotenz), dagegen zwischen -50 und -92° fast temperaturunabhängig. Man

erkennt daraus die enge Kopplung zwischen dem — thermischen oder feldmäßigen — Charakter des Temperaturgangs einerseits und der Kennlinienform andererseits.

¹⁾ Um die „Soll-Kurven“ für die tieferen Temperaturen zu zeichnen, müßte der Temperaturgang von V_D bekannt sein. Die theoretische Diskussion läßt erwarten, daß V_D , und damit erst recht V_D/\mathfrak{B} , mit abnehmender Temperatur zunimmt. Die zu kleinen T -Werten gehörigen theoretischen \tilde{R}_{Sp}/R_0 -Kurven würden ungefähr mit gleicher Steilheit beginnen wie die gezeichnete Kurve, aber noch bis zu höheren Werten ansteigen. Man sieht daraus, daß der Sinn der Abweichungen zwischen den beobachteten und der theoretischen Kurve nicht dadurch erklärt werden kann, daß die gezeichnete Kurve für die tiefen Temperaturen nicht die richtige ist. Die relativen Abweichungen gegenüber den richtigen Kurven wären noch größer.

In Fig. 10 ist noch ein Vergleich der für $V_D = 0,98$ Volt und Zimmertemperatur berechneten \tilde{R}/R_0 , U_{sp}/\mathfrak{B} -Kurve mit der entsprechenden aus der Davydovschen Rechnung folgenden, für Reserve-Randschichten universellen Kurve wiedergegeben, wobei auch das Flußgebiet im Bereich $U_{Fi} \ll V_D$ mit erfaßt ist. Man erkennt, daß es nicht sinngemäß wäre, eine der beobachteten Kurven von Fig. 9 als Davydov-Kurve zu deuten.

Über die Kennlinien der Selengleichrichter im Flußgebiet sei im übrigen nur bemerkt, daß sich der mit abnehmender Vakuum-Austrittsarbeit der Elektrode zunehmende Wert V_D der Diffusionsspannung auch in einer ständig zunehmenden Verlagerung der Schleusenspannung U_S nach immer größeren Werten bemerkbar macht (Meßreihen von Schweickert 1939, Schmidt 1940). Eine quantitative Diskussion der Fluß-Kennlinien wird jedoch erst im Anschluß an Messungen durchzuführen sein, bei denen der Einfluß der Unterlage-Elektrode auf der Gegenseite (Ni) schaltungsmäßig oder rechnerisch abgetrennt werden kann. Es mögen deshalb hier nur noch einige Zusatzbemerkungen über das Null- und Sperrgebiet folgen.

Die Richtkonstante α_1 ist nach dem 3. Abschnitt durch den Anstieg von $\ln \tilde{R}_{sp}$ mit U_{sp} definiert, kann also aus Diagrammen nach Art von Fig. 9 direkt abgelesen werden. Da als Abszisse U/\mathfrak{B} aufgetragen ist, liefert die Steigung $\frac{d \ln \tilde{R}}{d(U/\mathfrak{B})}$ den Wert $\mathfrak{B} \cdot \alpha_1$, und der reziproke Wert dieser Steigung wird gleich dem Verhältnis der „Abklingspannung“ $\mathfrak{U} \equiv 1/\alpha_1$ [„Durchführung“, Gleichung (13, 07)] zur Temperaturspannung \mathfrak{B} . Im Rahmen der Randschichttheorie des 3. Abschnitts hat nach (16') $\mathfrak{U}/\mathfrak{B}$ für $U = 0$ den Wert $1/(1 - \mathfrak{B}/V_D)$, also für das Beispiel der theoretischen Kurve von Fig. 8, wo $V_D/\mathfrak{B} = 15,2$ gewählt war: 1,07. Die beobachteten Werte haben kleinere Steigungen, ergeben also größere $\mathfrak{U}/\mathfrak{B}$ -Werte; bei 220°: 1,68, bei 140° etwa 2,0, bei - 500° etwa 7 und bei - 920° etwa 11. Man sieht an diesem Beispiel, wie ungünstig sich die Feldeffekte auf die Richtkonstante auswirken.

Die von Schmidt beobachteten Kennlinien an Mg/Se-Gleichrichtern¹⁾ lassen im Sperrgebiet eine Vergrößerung des differentiellen Widerstandes \tilde{R}_{sp} gegenüber dem R_0 -Wert nicht mehr erkennen; allerdings sind wegen des hohen Widerstandes Meßwerte unterhalb 0,1 Volt nicht mehr erhältlich. Mit zunehmender Sperrspannung sinkt dann \tilde{R}_{sp} immer weiter ab. Das entspricht ungefähr dem Verhalten des Bi-Gleichrichters bei - 920°; man erkennt, was ja bereits durch die Divergenz der kapazitiv und wider-

¹⁾ A. a. O., Fig. 8, Kurve 5.

standsmäßig bestimmten V_D -Werte angedeutet war, daß beim Mg/Se-Gleichrichter der thermische Emissionsvorgang auch bei Zimmertemperatur noch völlig hinter einem nicht-thermischen, offenbar durch Feldeffekte bedingten, zurücktritt.

9. Bildkraft-Wirkungen bei Selengleichrichtern.

Die Randfeldstärke \mathfrak{E}_R ist nach den Überlegungen des 1. Abschnitts durch V_D , U und l_k gegeben; für $U = 0$ gilt nach (2):

$$\mathfrak{E}_{R0} = 2 V_D / l_{k0}.$$

Die Untersuchungen des 6. und 7. Abschnitts erlauben, \mathfrak{E}_{R0} für den Bi/Se-Gleichrichter mit guter und für den Mg/Se-Gleichrichter mit hinreichender Annäherung zu bestimmen; man erhält:

$$\mathfrak{E}_{R0}(\text{Bi/Se}) = 2 \cdot 0,88 / 10^{-5} = 7,6 \cdot 10^4 \text{ Volt/cm},$$

$$\mathfrak{E}_{R0}(\text{Mg/Se}) \approx 2 \cdot 1 \cdot 1 / (2,7 \cdot 10^{-5}) = 7,4 \cdot 10^4 \text{ Volt/cm}.$$

Feldstärken dieser Größenordnung vermögen eine gewisse Erhöhung der thermischen Randlektronendichte n_R durch Überwindung der Bildkraftanziehung hervorzurufen, und es ist deshalb von Interesse, den Einfluß dieses Effektes auf den Widerstand und die Kennlinienform mindestens in der Umgebung von $U = 0$, wo im übrigen die normalen Leitfähigkeits- und Diffusionsansätze gemacht werden können (1. Abschnitt), exakt zu berechnen. Es stellt sich dabei heraus, daß es nicht nur, wie beim Vakuumproblem, auf die Erniedrigung des Potentialwertes ankommt, den ein austretendes Elektron (oder Defektelektron) auf seinem Wege vom Metall in das Halbleiterinnere zu überwinden hat ¹⁾; es muß vielmehr das — durch die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters modifizierte — Bildkraft-Motiv ²⁾ $M = \frac{e}{4\pi\epsilon}$ in der Randnähe des Halbleiters neben dem elektrostatischen Potential V als maßgebend für die Dichteverteilung mit und ohne Stromdurchgang angesehen und aus der dadurch abgeänderten Dichteverteilung $n(x)$ das Widerstandsintegral $\int_0^l \frac{dx}{n(x)}$ [Gleichung (8)] neu berechnet werden.

Hierbei ist nach dem eben Gesagten \mathfrak{E}_R in Gleichung (9) zu ersetzen durch $-\frac{\partial(V+M)}{\partial x}$. Bezeichnet man $(V+M)/\mathfrak{B}$ mit w , so tritt an Stelle von (9):

$$\frac{dn_{\oplus}}{dx} = -n_{\oplus} \frac{dw}{dx} - i/\epsilon b \mathfrak{B}. \quad (29)$$

¹⁾ Diese Behandlung bei N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) 171, 27, 1939. — ²⁾ Handb. d. Exper. Phys. XIII (2), S. 254 unten.

Das Integral dieser Gleichung ist, unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen,

$$n_{\oplus} = e^{-w} (n_R - i/eb \mathfrak{B} \cdot \int_0^x e^w dx), \quad (30)$$

wobei n_R (und entsprechend weiter unten κ_R) nicht die — durch Bildkraftwirkung stark erhöhte — Grenzdichte für $x = 0$ bedeutet, sondern die Dichte, die zufolge der Austrittsarbeit *ohne* Bildkraftwirkung am Rande vorhanden wäre. Durch die Schreibweise von (30) ist gleichzeitig der Nullpunkt von V so festgelegt, daß, für $x = 0$, $V = 0$ zu setzen ist. Aus (30) folgt

$$\int_0^{l_k} \frac{dx}{n_{\oplus}} = - \frac{eb \mathfrak{B}}{i} \ln \left(1 - \frac{i}{\kappa_R \mathfrak{B}} \int_0^{l_k} e^w dx \right), \quad (31)$$

also nach (8) und unter Auflösung nach i :

$$i = \kappa_R \mathfrak{B} (1 - e^{-U/\mathfrak{B}}) / \int_0^{l_k} e^w dx. \quad (32)$$

Diese Gleichung tritt verallgemeinernd an Stelle von Gleichung (12) und geht für $M = 0$ in sie über.

Die Auswertung von $\int_0^{l_k} e^w dx$ ist wegen des zu x reziproken Bildkraftgliedes nicht in geschlossener Form möglich. Den größten Beitrag liefern die x -Werte in der Umgebung des Höchstwertes von w , d. h. für den Punkt, der in der Vakuumtheorie — wo es sich um Elektronen handelt — als Punkt (x_m, E_m) des Potentialminimums bezeichnet wird¹⁾. Sowohl der Wert von w für große x ($\gtrsim l_k$) wie für sehr kleine x ($\leq x_m$) spielen keine Rolle; es kommt insbesondere auch nicht auf den genauen Verlauf des Bildkraftmotivs in unmittelbarer Nähe der Metalloberfläche an, da hier die Dichte n_{\oplus} ohnehin sehr groß, der Widerstandsbeitrag belanglos wird²⁾.

Das Näherungsverfahren zur Berechnung von $\int_0^{l_k} e^w dx$ besteht allgemein darin, daß man die (w, x) -Kurve durch einen polygonalen Kurvenzug ersetzt, der den wahren w -Wert in der Nähe von x_m möglichst gut annähert. Man gelangt so zu einer ziemlich engen Einkreisung des wahren Integralwertes; mit der Abkürzung

$$y \equiv (\mathcal{E}_{R0}/\mathcal{E}_B)^{1/2} (1 + U/V_D)^{1/4}, \quad (33)$$

¹⁾ Handb. d. Exper. Phys. XIII (2), S. 257, Fig. 47. — ²⁾ Es wird deshalb bei dieser Annäherungsrechnung sinngemäß auch auf die Einsetzung einer endlichen oberen Grenze für x verzichtet, die in (12) die Abweichung des Nennergliedes von 1 hervorruft.

wobei \mathfrak{E}_{R0} die oben berechnete Feldstärke für $U = 0$ bedeutet und \mathfrak{E}_B die Bedeutung einer gleich zu erläuternden charakteristischen Bildkraftfeldstärke hat, wird:

$$e^{-\nu} < \mathfrak{E}_R / \mathfrak{B} \cdot \int_0^{kx} e^{\nu} dx < e^{-\nu} \sqrt{1 + 2y}. \quad (34)$$

Es stellt sich heraus, daß $e^{-\nu}$ der — von Mott benutzten — Annahme entspricht, daß die Randdichte n^* gegenüber der bildkraftlosen Randdichte n_R einfach in dem Verhältnis heraufgesetzt ist, wie die Austrittsarbeit durch die Bildkraft erniedrigt ist, und daß im übrigen der Potentialverlauf derselbe ist wie ohne Bildkraft. Demgegenüber trägt der Faktor $\sqrt{1 + 2y}$ (in nur wenig übertriebener Weise) der Tatsache Rechnung, daß auch die Breite des Gebietes, in dem n_{\oplus} seinen Höchstwert n^* annimmt, gegenüber dem bildkraftfreien Fall vergrößert ist.

Wie man aus der Kombination von (34) und (33) mit (32) erkennt, wird durch die Bildkraftwirkung die Stromdichte i gegenüber dem Fall ohne Bildkraft annähernd im Verhältnis $e^{\nu}/\sqrt{1 + 2y}$ heraufgesetzt. Für den Wert von y maßgebend ist das Verhältnis $\mathfrak{E}_{R0}/\mathfrak{E}_B$. Die Bedeutung von \mathfrak{E}_B ist folgende:

$$\mathfrak{E}_B \equiv \frac{(kT)^2 \varepsilon}{e^3}, \quad (35)$$

oder, nach Einsetzung der Werte von k in CGS, von e in ESE und Umrechnung in Volt/cm:

$$\mathfrak{E}_B [\text{Volt} \cdot \text{cm}^{-1}] = 4460 \cdot (T/293)^2 \cdot (\varepsilon [\text{ESE}]). \quad (35')$$

Über den Wert der in Bildkraftbeziehungen einzusetzenden Dielektrizitätskonstante ε bestehen im allgemeinen gewisse Zweifel; wegen der kurzen Aufenthaltsdauer der Elektronen (Defektelektronen) in der Bildkraftzone ($5 \cdot 10^{-14}$ sec) haben die schweren Teilchen (Ionen) des Dielektrikums im allgemeinen nicht Zeit, die dem statischen Gleichgewicht entsprechenden Verschiebungen um das betreffende Elektron herum auszuführen, so daß für ε nicht der Wert für unendlich lange Wellen, sondern für Wellenlängen der Größenordnung 10μ einzusetzen ist. Selen scheint jedoch insofern ein Sonderfall zu sein, als hier auch für ε_{∞} wohl kaum Ionenverschiebungen in Frage kommen, da das „metallische“ Selengitter aus homöopolar gebundenen Atomketten besteht. Im übrigen liegen gerade für das Ultrarotgebiet Messungen des Brechungsindex n von „metallischem“ Selen vor, die nach der Beziehung $\varepsilon = n^2$ ausgewertet werden können; nach Pfund¹⁾ ist $n_{0,74\mu} = 3,03$, während (etwas unsicher)

¹⁾ Phys. ZS. 10, 340, 1909.

$n_{13\mu}$ zu 2,56 angegeben wird. Es besteht also kein Anlaß, für ε in (35) einen anderen Wert als den für die Raumladungsbeziehungen benutzten statischen Wert $\approx 6,3$ einzusetzen, dessen Wurzel = 2,51 ist. Hiermit wird:

$$\mathfrak{E}_B [\text{Volt} \cdot \text{cm}^{-1}] = 2,8 \cdot 10^4 (T/293)^2, \quad (35'')$$

und für das Verhältnis $\mathfrak{E}_{R0}/\mathfrak{E}_B$ bei den untersuchten Bi/Se- und Mg/Se-Gleichrichtern ergibt sich etwa der Wert 2,7, also für $y_{(U=0)}$ nach (33) der Wert 1,65. Für den höchsten Meßwert, $U_{Sp} = 5$ Volt, wird nach (33) (mit $U = U_{Sp}$, $V_D = 0,38$ Volt) beim Bi/Se-Gleichrichter $y_{(U_{Sp}=5 \text{ Volt})} = 3,2$, für den Mg/Se-Gleichrichter = 2,6. Der Ausdruck $e^y/\sqrt{1+2y}$ nimmt für $U = 0$ den Wert $5,2/2,1 = 2,5$, für $U_{Sp} = 5$ Volt die Werte $24,3/2,7 = 9$ (Bi/Se) bzw. $13,5/2,5 = 5,4$ an. Da es für die Auswertung der Kennlinien nur auf das Verhältnis der Stromwerte bei verschiedenen Spannungen ankommt, sind in Darstellungen wie Fig. 8 bei 5 Volt Korrekturen der ohne Bildkraft berechneten Kurve b von $9/2,5 = 3,6$ im Sinne größerer i -Werte (also nach unten) anzubringen (Bi/Se), während die entsprechend dargestellte Mg/Se-Kurve nur eine Korrektur von $5,4/2,5 = 2,2$ erfahren würde.

Die wirkliche Abweichung $i_{\text{beob}}:i_{\text{ber}}$ beim Bi/Se-Gleichrichter bei 5 Volt beträgt etwa 10:1. Die Bildkrafttheorie vermag also hier bei logarithmischer Darstellung nur etwa die Hälfte der beobachteten Abweichung zu erklären. Daß in der Tat auch beim Bi/Se-Gleichrichter selbst bei den höchsten bisher gemessenen Temperaturen noch Feldeffekte anderer Art eine Rolle spielen müssen, erkennt man noch besser an den U -Werten für $U = 0$, wo ja im übrigen auch die Voraussetzungen der Rechnung, mit und ohne Bildkraft mit größerer Zuverlässigkeit zugrunde gelegt werden können, als bei höheren Sperrspannungen. Die Auswertung von (32) und (34) ergibt nach den Überlegungen des 3. Abschnitts an Stelle von (16') die Beziehung:

$$(\alpha_1)_{U=0} = 1/U = 1/\mathfrak{B} \left\{ 1 - \mathfrak{B}/V_D \cdot \left[1 + \frac{y_0}{2} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} y_0} \right) \right] \right\}. \quad (36)$$

Hier ist $y_0 = y_{U=0}$ nach den obigen Überlegungen sowohl für den untersuchten Bi/Se- wie Mg/Se-Gleichrichter gleich 1,65; der Faktor von \mathfrak{B}/V_D wird also durch die, die Bildkraftwirkung berücksichtigenden, y_0 -Glieder nur von 1 auf $1 + 0,82$ ($1 - 1/4,3$) erhöht¹⁾, also von 1 auf 1,63. Da nun das Verhältnis \mathfrak{B}/V_D beim Bi/Se-Gleichrichter nur 1:15,2 beträgt,

¹⁾ Das Fortlassen des Minuenden im obigen Ausdruck würde der Benutzung der linken Seite der Ungleichung (34) entsprechen, also die obere Grenze für die anzuwendende Korrektur angeben.

wird, mit Bildkraft, $\mathfrak{U} = 1,12 \mathfrak{B}$ gegenüber $1,07 \mathfrak{B}$ ohne Bildkraft. Der kleinste beobachtete \mathfrak{U} -Wert ist $(1,68 \pm 0,1) \mathfrak{B}$, so daß hier die Bildkraftrechnung nur eine unbedeutende weitere Annäherung an den Beobachtungswert ergibt.

Erst recht ist es bei den großen Abweichungen von der thermischen Theorie, die sich beim Bi/Se-Gleichrichter bei tieferen Temperaturen und beim Mg/Se-Gleichrichter bei Zimmertemperatur ergeben, ausgeschlossen, daß Bildkraft-Feldeffekte der hier betrachteten Art für die z. B. in Fig. 9 zum Ausdruck kommenden Anomalien der Kennlinien sowie für die erwähnten Anomalien des Temperaturgangs verantwortlich zu machen sind. Auch der viel zu schwache Gang der Randschichtwiderstände mit der Austrittsarbeit im Schweickertschen Diagramm kann bei den aus Kapazitätsmessungen und V_D -Werten zu erschießenden mittleren Randfeldstärken unmöglich durch Bildkraftwirkungen erklärt werden. Wenn man also einen Überblick über die — die Gleichrichterwirkung *ernstlich* störenden — Feldeffekte gewinnen will, einen Überblick, der wahrscheinlich auch zur Beerteilung des Seltenheitscharakters guter Gleichrichteranordnungen unurläblich ist, so wird man sich noch nach Effekten anderer Art umsehen müssen.

10. Wirkungen der diskreten Raumladungsverteilung in der Randschicht.

Aus den im 6. Abschnitt berechneten Störstellendichten der Randschicht ergeben sich für die mittleren gegenseitigen Abstände $a = (n_A)^{-1/3}$ der Störstellen die Werte $(1,6 \cdot 10^{16})^{-1/3} = 4 \cdot 10^{-6}$ cm für den Bi/Se-Gleichrichter und $(8 \cdot 10^{15})^{-1/3} = 5 \cdot 10^{-6}$ cm für den Mg/Se-Gleichrichter.

Vergleicht man diese Abstandswerte mit den ebenfalls im 6. Abschnitt ermittelten l_{z0} -Werten von 1 bzw. $2,7 \cdot 10^{-5}$ cm beim Bi/Se- und Mg/Se-Gleichrichter, so stellt sich heraus, daß bei $U = 0$ beim Bi/Se-Gleichrichter nur $10^{-5}/(4 \cdot 10^{-6}) = 2,5$ Störstellenschichten zum Aufbau der ganzen Randschichtraumladung benötigt werden, während beim Mg/Se-Gleichrichter 5,4 solche Schichten vorhanden sind.

Es liegt nahe zu vermuten, daß diese starken Abweichungen von der bisher vorausgesetzten kontinuierlichen Raumladungsverteilung sich auch im elektrischen Verhalten der Randschichten irgendwie bemerkbar machen werden. Die nähere Untersuchung bestätigt diese Erwartung für das Gleichstromverhalten; dagegen hat die diskrete Raumladungsstruktur der Randschicht, solange nicht Schichtdicken von einer Störstellenlage (im Mittel) unterschritten werden, keinen wesentlichen Einfluß auf die Kapazitätswerte, da große Überschreitungen der mittleren Störstellen-

dichte, die zu erheblichen lokalen Kapazitätserhöhungen führen würden, zu selten sind, um eine erhebliche Rolle zu spielen.

Bei den Wirkungen der Raumladungsstruktur auf das Gleichstromverhalten liegen die Verhältnisse aus zwei Gründen anders. Erstens genügen in Fällen, wo die mittleren Eigenschaften der Randschicht keinen meßbaren Stromfluß mehr zulassen (wie wahrscheinlich beim Mg/Se-Gleichrichter bei Zimmertemperatur und beim Bi/Se-Gleichrichter unterhalb etwa -50°), bereits verhältnismäßig geringe Fehlströme, um das Erscheinungsbild zu beherrschen. Und zweitens ist, wie sich aus dem weiteren ergeben wird, die Zunahme der lokalen Leitfähigkeit der Randschicht bei gewissen besonders günstigen Störstellenkonfigurationen so extrem stark, daß der Hauptbeitrag zur Leitfähigkeit nach diesen zwar sehr seltenen, aber auch sehr wirksamen Konstellationen verlagert ist.

In der Potentialdarstellung Fig. 11 ist eine Anordnung der punktförmigen Ladungen in der Randschicht angedeutet, bei der der Randwiderstand praktisch aufgehoben ist, und zwar dadurch, daß durch geeignete Häufung der geladenen Störstellen das Potential vom Halbleiter bis tief

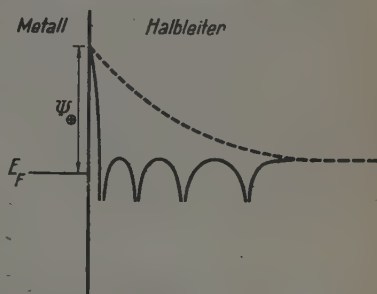


Fig. 11. Randschicht mit Punktladungen. Beispiel eines Potentialverlaufs mit aufgehobenem Randwiderstand.

in die Randschicht hinein nicht über das Potential des Halbleiterinnern ansteigt — es wird zunächst der stromlose Fall betrachtet —, und daß andererseits die dem Metallrande nächstbenachbarte Punktladung sich nur in so geringer Entfernung von der Metallgrenze befindet, daß ein (Defekt-) Elektron aus dem Metall in den ersten „Potentialtrichter“, ohne merklichen Widerstand, durch wellenmechanischen Tunneleffekt oder Herabsetzung der Austrittsarbeit durch Bildkraftwirkung oder durch beide Effekte gelangen kann¹⁾. Für beide Effekte genügt zum Eintritt praktisch voll-

¹⁾ Zur Erläuterung von Fig. 10 sei noch bemerkt, daß eine direkte Beeinflussung des Potentialwertes ($E_F + \psi_\oplus$) an der Halbleiter-Metallgrenze durch die Punktladungen der Randschicht nicht möglich ist, da die Metalloberfläche eine Potentialfläche ist, die sämtliche vor ihr liegenden Punktladungen elektrisch „spiegelt“. Nur dadurch, daß das durch das gezeichnete Potentialgelände hindurchbewegte Elektron sich seinerseits im Metallrande spiegelt, tritt, jeweils in der Entfernung $-x$ vom Metallrande, noch eine weitere, mit der Störstellen-Punktladung gleichartige Ladung hinzu, die das effektive Potential des betreffenden Elektrons auch in der Metall-Halbleitergrenze genügend senken kann.

ständiger Durchlässigkeit eine Entfernung Punktladung–Metall vom Betrag 0,5 bis $1 \cdot 10^{-7}$ cm.

Wäre nun das Weiterwandern eines bis zur ersten Störstelle des Halbleiters gelangten (Defekt-)Elektrons allgemein gesichert, so würde man, pro wirksame Störstelle, nur mit einem Ausbreitungswiderstande von der Größenordnung $\frac{1}{4\kappa_H b_P}$ zu rechnen haben, wobei b_P den Abstand zwischen der als „Elektronenpaß“ wirksamen Störstelle und dem Metallrande bedeutet. Denn es würde dann ein (Defekt-)Elektronenübertritt Metall–Halbleiter durch eine Scheibe von der Größenordnung $b_P^2 \pi$ ohne merklichen Widerstand stattfinden können, und für den Weitertransport wäre nur noch der Ausbreitungswiderstand dieser Kreisscheibe in einen Halbraum von der Leitfähigkeit $\geq \kappa_H$ zu überwinden¹⁾. Der gesamte durch die Ausbreitungswiderstände der Störstellen bedingte „erste Paßwiderstand“ R_{P1} der Randschicht pro cm^2 wäre also von der Größenordnung $1/N_P \cdot 1/(4\kappa_H b_P)$, wobei N_P , die Zahl der Pässe pro cm^2 , gleich $b_P \cdot n_A = b_P/a^3$ ist. Es wird demnach:

$$R_{P1} \approx \frac{a^3}{b_P} \cdot \frac{1}{4\kappa_H b_P} = \frac{a^3}{4\kappa_H b_P^2}. \quad (37)$$

Mit $\kappa_H \approx 2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $a \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{cm}$, $b_P \approx 0,75 \cdot 10^{-7} \text{cm}$ würden also R_{P1} -Werte der Größenordnung $10 \Omega/\text{cm}^2$ resultieren. Die wirklichen R_P -Werte kann man im Beispiel des Bi/Se-Gleichrichters aus den R_0 -Werten bei den tiefsten Meßtemperaturen (-92°) abschätzen, wo die thermische Emission nach dem bei höheren Temperaturen beobachteten Temperaturgang praktisch verschwunden sein müßte und überdies die Kennlinie (Fig. 9) einen typisch unthermischen Charakter hat. Die hier beobachteten Werte sind von der Größenordnung $R_0 \approx 5 \cdot 10^3 \Omega/\text{cm}^2$. Es ist also $R_P/R_{P1} \approx 500$, d. h. es würde genügen, wenn nur jede 500. „erste Paßstelle“ den in der obigen Überlegung vorausgesetzten einfachen Ausbreitungswiderstand $1/4\kappa_H b_P$ hätte. Berücksichtigt man weiter, daß die Leitfähigkeit der ersten Paßstelle nicht nur bis zu dem Wert κ_H ansteigen kann, sondern bei Unterschreitung des Energieniveaus des Halbleiterinnern auch auf erheblich größere Werte, so wird man aus dieser Abschätzung den Schluß ziehen dürfen, daß für den Übergang Metall–erste Störstelle an sich in einer mehr als ausreichenden Zahl von Einzelfällen gesorgt wird und daß als weitere wesentliche Bedingung, die zur Schaffung einer wirksamen Paßstelle erfüllt sein muß, die Vermeidung weiterer, den Übergang

¹⁾ Daß es sich um einen Ausbreitungswiderstand handelt, wird aus den folgenden Überlegungen noch deutlicher hervorgehen.

beschränkender Niveauhöhen zwischen der ersten Störstelle und dem Halbleiterinnern kommt.

Die Vermeidung überhöhter Potentialniveaus zwischen erster Störstelle und dem Halbleiterinnern wird nun durch den in Fig. 10 angedeuteten Potentialverlauf in Wirklichkeit nicht ganz korrekt dargestellt. Wohl ist es möglich, durch Verringerung des gegenseitigen Abstandes geladener Störstellen das Potentialniveau in der nächsten Umgebung dieser Störstellen und auch noch in der Umgebung des Mittelpunktes ihrer Verbindungslinie um einen gewissen Betrag zu drücken. Diese Potentialdepression beträgt aber nur $\frac{2 \cdot e}{\varepsilon \cdot a' / 2} = \frac{4e}{\varepsilon a'}$ ESE., wenn a' der Abstand benachbarter Störstellen ist. Einsetzen des e -Wertes und des ε -Wertes 6,8 für Selen, sowie Umrechnung in Volt ergibt, daß eine Depression von 1 Volt erst für einen Abstand $a' = 7,6 \cdot 10^{-8}$ cm zwischen der ersten und einer nächstfolgenden Störstelle erreicht würde. In der Randschicht des Bi/Se-Gleichrichters ist das Potential um etwa 0,38 Volt zu senken, um auf das Niveau des Halbleiterinnern zu kommen, so daß ein mittlerer Abstand $a' \approx 2 \cdot 10^{-7}$ cm notwendig wäre. Dasselbe würde für den Abstand von der nächsten zur übernächsten Störstelle gelten usw. In der gesamten Schichtdicke l_k müßten also $10^{-5/2} \cdot 10^{-7}$, d. h. 50 Störstellen innerhalb eines Zylinders von etwa $2 \cdot 10^{-7}$ cm Durchmesser angeordnet sein. Wenn sich diese Zahl auch durch das Absinken der geforderten Potentialdepression nach dem Halbleiterinnern sowie durch die Superposition der Wirkung entfernter liegender Ladungen der Kette etwas verringert, so gibt sie doch die richtige Größenordnung und zeigt, daß bei statistischer Verteilung eine solche Anordnung nur eine verschwindende Wahrscheinlichkeit für ihre Verwirklichung besitzt.

Viel wahrscheinlicher sind Konfigurationen, bei denen ein bis unmittelbar an die erste Störstelle heranreichender „Planierungseffekt“ durch das Zusammenwirken der gesamten geladenen Teilchen innerhalb eines um die Paßstelle in allen Richtungen der Randschicht ungefähr gleich ausgedehnten Gebiets von der Größenordnung l_k^3 zustande kommt. In Fig. 12 ist angenommen, daß innerhalb des schraffierten Gebiets vom Volumen $\approx l_k^3$, das die als Paß P wirkende Störstelle enthält, eine etwas erhöhte mittlere Dichte n'_A vorhanden ist. Das hat zur Folge, daß hier nur eine geringere Schichtdicke l'_k notwendig ist, um den Potentialabfall V_D zwischen Metall und Halbleiterinnern hervorzurufen. Die Potentialfläche, die noch auf Halbleiterpotential ist, zeigt also hier eine — gestrichelt angedeutete — Einbuchtung um $\Delta l_k = l_k - l'_k$. Die Häufigkeit einer solchen Einbuchtung

mit gegebenem Δl_k errechnet sich bei rein statistischer Verteilung daraus, daß nach Gleichung (2) $n'_A l_k'^2 = n_A l_k^2$ sein muß; im Volumen $l_k' l_k'$ des durch die gestrichelte Potentialfläche nach außen abgegrenzten schraffierten Raumes müßten sich also anstatt $n_A l_k^2 l_k'$ Teilchen nunmehr $n'_A l_k'^2 l_k'$ Teilchen befinden, d. h. $(l_k/l_k')^2$ mehr als im Normalzustand. Wird z. B. der Fall des Bi/Se-Gleichrichters ohne Vorspannung, mit $l_k = 10^{-5}$ cm,

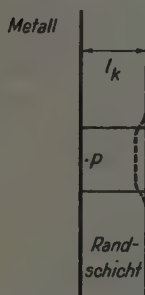


Fig. 12. Erste Stufe eines Potentialeinbruchs in die Randschicht infolge lokal erhöhter Störstellendichte.

$n_R = 1,6 \cdot 10^{16}$ pro cm^3 , betrachtet und $l_k' = 4/5 l_k = 8 \cdot 10^{-6}$ cm gewählt, so müßte in dem bezeichneten Volumen statt der mittleren Zahl von $4/5 \cdot 10^{-15} \cdot 1,6 \cdot 10^{16} = 12,8$ Teilchen nunmehr $(5/4)^2 \cdot 12,8 = 20$ Teilchen enthalten sein. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist nach der Poissonschen Formel¹⁾ gegeben durch:

$$w(N) = \frac{\bar{N}^N}{N!} \cdot e^{-\bar{N}}, \quad (38)$$

wobei $N = 20$, $\bar{N} = 12,8$ zu setzen ist. Man erhält $w(N) = 1/60$, und unter Berücksichtigung der Summe aller Wahrscheinlichkeiten mit $N \geq 20$: $w = 1/15$.

Beim nächsten Schritt werden nur die Stellen der Randschicht betrachtet, die die soeben zugrunde gelegte erhöhte Randdichte $\geq n'_A$ besitzen. Es wird nunmehr untersucht, in wieviel Fällen hier innerhalb eines Volumens l_k' von erhöhter mittlerer Dichte n'_A ein Potentialeinbruch l_k'' auftritt, der beispielsweise wieder $4/5$ des Ausgangswertes l_k' beträgt. Die mittlere Besetzungszahl \bar{N}' ist jetzt für das Volumen $l_k' l_k''$ zu berechnen, das $(4/5)^3$ -mal kleiner als das Volumen $l_k' l_k'$ ist, für das die erhöhte Besetzungszahl $N = 20$ berechnet wurde. Man erhält also $\bar{N}' = 20 \cdot (4/5)^3 = 10,2$, und die verlangte erhöhte Zahl N' wird gleich $(5/4)^2 \bar{N}' = 16$. Mit diesen \bar{N}' - und N' -Werten berechnet sich nach (38) $w(N') = 1/10$; unter Berücksichtigung der Fälle $N' > 16$ vergrößert sich diese Wahrscheinlichkeit sogar auf $1/2,5$.

Bei weiterer Wiederholung desselben Schrittes werden die N - und \bar{N} -Zahlen immer kleiner und infolgedessen die w -Werte immer größer; auch ohne die weitere Rechnung numerisch durchzuführen, kann man überschlagen, daß eine so oftmalige Wiederholung des $4/5$ -Schrittes, wenn sie zum Erreichen der Größenordnung 10^{-7} cm notwendig ist, nur ein Wahrscheinlichkeitsprodukt $\Pi(w)$ von einigen negativen Zehnerpotenzen ergeben

¹⁾ Vgl. z. B. Handb. d. Phys. 4, 281, 1929.

kann¹⁾, so daß der oben gefundene — gegebenenfalls durch Überschreitung des κ_H -Wertes vergrößerte — R_{P1}/R_P -Faktor 1:500 als vernünftig erscheint.

Für die weitere Diskussion ist zunächst die *Abhängigkeit des resultierenden Paßwiderstandes* $R_P = R_{P1}/\Pi(w)$ von der mittleren Störstellendichte, bei festgehaltenem V_D , von Interesse. Einen gewissen quantitativen Anhalt für diesen Gang erhält man bereits, wenn man nur die erste Stufe des Wahrscheinlichkeitsproduktes $\Pi(w)$ in Betracht zieht. Für diese Stufe ergibt sich, wie aus (38) folgt, annähernd ein Gang von w mit $\exp\left(-\frac{(p^2-1)^2}{2}\bar{N}\right)$, wobei p das Verhältnis l_k/l'_k bedeutet, das bei der obigen Rechnung zu $5/4$ angenommen wurde. $\frac{(p^2-1)^2}{2}$ erhält hierbei den Wert 0,157.

Man erkennt, daß der Wert $1/e$ für die erste Stufe für $\bar{N} \approx 6$ erreicht wird und daß für $\bar{N} = 4,6 = 24$ bereits der Faktor $e^{-4} \approx 1/50$ in der ersten Stufe auftreten würde (in annähernder Übereinstimmung mit der genaueren Rechnung). Eine Vervierfachung von $\bar{N} = p l_k^3 n_A$ bedeutet aber wegen $n_A l_k^2 = \text{Const} (V_D)$ [Gleichung (24)] eine vierfache Vergrößerung von l_k , d. h. eine 16fache Verkleinerung von n_A . Einer Verkleinerung von n_A auf $1/16$ würde also in diesem Bereich der n_A -Werte eine Verminderung des w -Faktors der ersten Stufe um $e^{-3} = 1/20$ entsprechen. Besonders bei großen \bar{N} -Werten, d. h. bei kleinen n_A - und großen l_k -Werten, tragen jedoch die folgenden Stufen des Wahrscheinlichkeitsprodukts in immer stärkerem Maße zur Verkleinerung von $\Pi(w)$ bei. Ferner verschwindet der Beitrag der Zusatzwahrscheinlichkeiten $w(N^* > N)$ bei großen \bar{N} -Werten vollkommen, und endlich wächst nach (37) auch der R_{P1} -Faktor von R_P reziprok zu n_A an. Einer Verkleinerung von n_A von $\approx 10^{16}$ auf $\approx 10^{15}$ Teilchen pro cm^3 würden also eine Vergrößerung von R_P um mindestens drei Zehnerpotenzen entsprechen, und bei $n_A = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ wäre R_P bereits auf unmeßbar große Werte angestiegen. Andererseits führen n_A -Werte in den Zehnerpotenzen oberhalb 10^{16} cm^{-3} sehr rasch zu $\Pi(w)$ -Werten, die sich der ersten oder nullten Zehnerpotenz nähern, so daß hier $R_P \approx R_{P1}$ zu setzen ist und die Paßdurchlässigkeit den Randwiderstand praktisch

¹⁾ Zum Erreichen von 10^{-7} cm wäre eine 21fache Wiederholung notwendig. Schon nach 12 Wiederholungen ist jedoch die Schichtdicke ($\approx 2/3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$) erreicht, bei der eine Störstellenlage ausreicht, um den verlangten Potentialabfall V hervorzurufen. Bei noch größeren n'_A -Werten im Gebiet der nunmehr noch wirksamen Randschichtdicke findet bereits eine merkliche „Inselbildung“ in der Potentialverteilung statt, die noch günstigere Potentialdepressionen schafft, als sie in der obigen Rechnung vorausgesetzt wurden.

aufhebt. Berücksichtigt man nun, daß die hier auftretende kritische Teilchendichte der Größenordnung 10^{16} cm^{-3} eine, absolut genommen, außerordentlich geringe Störstellenkonzentration darstellt¹⁾, so wird man wohl nicht fehlgehen, wenn man in diesen von der Kontinuumstheorie nicht erfaßten Paßeffekten den Hauptgrund für die Seltenheit der Metall-Halbleiterkombinationen mit beobachtbarem Randschichtwiderstand sieht, zumal die Fälle, in denen zwar n_A gering, aber gleichzeitig die Dissoziationsarbeit der Störstellen groß ist, sich wegen der praktisch isolierenden Eigenschaften solcher Halbleiter der Beobachtung entziehen.

Die weitere Frage, wie sich bei gegebener Störstellendichte n_A der Paßwiderstand R_P mit dem (von der Austrittsarbeit ψ_{\oplus} abhängigen) Diffusionspotential ändert, ist für das Verhalten der gebräuchlichen Selengleichrichter bei tiefen Temperaturen von einem gewissen technischen Interesse; außerdem ist wohl in dieser Richtung eine Deutung der Schweickertschen Randwiderstandsbeobachtungen bei den Erdalkali- und Alkalimetallen als Deckelektrode zu suchen. Da mit wachsendem V_D etwas kleinere b_P -Werte in Gleichung (97) einzusetzen sind, ist ein (geringer) Einfluß von V_D auf R_{PI} vorhanden, im Sinne einer Erhöhung $\sim V_D^2$. Von weit höherer Größenordnung ist jedoch der Einfluß von V_D auf $I(w)$, da nach (2) die Randdicke l_{k0} proportional $\sqrt{V_D}$ anwächst und deshalb die \bar{N} - und N -Werte der ersten Stufe proportional mit $l_k^3 \sim V_D^{3/2}$ anwachsen. Beim Mg/Se-Gleichrichter wäre bei dem beobachteten n_A -Wert ($\approx 8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) und $V_D = 1$ Volt für die erste Stufe mit $\bar{N} = 77$, $N'_{(k=1/5 l_k)} = 120$ zu rechnen. Das würde gegenüber dem R_P -Wert des Bi/Se-Gleichrichters eine Vergrößerung um viele Zehnerpotenzen erwarten lassen. Tatsächlich liegt der Unterschied des bei Mg/Se beobachteten Nullwiderstandes $3,5 \cdot 10^6 \Omega/\text{cm}^2$ (7. Abschnitt) zu dem, allerdings bei tieferer Temperatur, ermittelten R_P -Wert des Bi/Se-Gleichrichters ($\approx 5 \cdot 10^3 \Omega/\text{cm}^2$) in der Größenordnung von etwa 2 Zehnerpotenzen. Bei der angewandten groben Berechnungsmethode und der Unsicherheit der eingesetzten Beobachtungswerte sind genauere Berechnungen hier wohl noch nicht möglich.

Über die theoretisch zu erwartende Temperaturabhängigkeit des Paßwiderstandes R_P möge nur die Bemerkung gemacht werden, daß bei temperaturunabhängigem κ_H und V_D auch ein temperaturunabhängiger Paß-

¹⁾ Bei einer Dichte 4,8 und dem Atomgewicht 79,2 des Se ist die Zahl der Selenatome im cm^3 des metallischen Selen gleich $3,67 \cdot 10^{23}$, so daß bei $n_A = 1,6 \cdot 10^{16}$ erst auf $2 \cdot 10^8$ Selenatome eine A-Störstelle entfällt.

widerstand zu erwarten ist, was mit den Beobachtungen am Bi/Se-Gleichrichter bei tiefen Temperaturen in erster Näherung im Einklang ist und für den Mg/Se-Gleichrichter noch nachzuprüfen wäre. Zur Erklärung der an Au/Se-Gleichrichtern (A. Schmidt, unveröffentlicht) gemachten Beobachtung, daß zwischen -62° und -180° ein *Abfall* des (als Paßwiderstand zu deutenden) Nullwiderstandes um etwa eine Zehnerpotenz stattfindet, reicht der rohe Charakter der hier wiedergegebenen Abschätzungen noch nicht aus.

Ebenso wäre eine Erweiterung der bisherigen Ansätze nötig, um den *Gang von R_P mit der Vorspannung*, besonders im Sperrgebiet, zu erfassen. Offenbar kommen zwei Wirkungen in Frage, die eine Verminderung des Paßwiderstandes mit wachsender Sperrspannung zur Folge haben. Einerseits wird die Durchlässigkeit der bereits bei $U = 0$ wirksamen Paßstellen durch ein Zusatzfeld erhöht; neben Bildkraft- und Tunnelwirkungen beim Übergang Metall—erste Störstelle kommt hier für diejenigen Paßgebiete, in denen das Elektronenenergieniveau nach dem Metall hin abfällt, auch ein die hier vorhandene gute Leitfähigkeit nach dem Halbleiterinnern mitführender Abschwemmungseffekt im Sinne der Kontinuumstheorie der Anreicherungsrandschichten¹⁾ in Frage. Dadurch würde der wirksame κ_H -Wert der vorhandenen Pässe vergrößert werden. Andererseits werden durch ein äußeres Zusatzfeld auch immer mehr Paßstellen, bei denen für $U = 0$ der weitere Übergang zum Halbleiterinnern noch durch einen kleinen Potentialhügel blockiert war, für Elektronen durchlässig; besonders trifft das für die Fälle zu, in denen die Blockierung in Entfernungen von $x \lesssim l_k$ lag. Das der thermischen Theorie der Verarmungsrandschichten eigentümliche Anwachsen des Widerstandes in der Sperrrichtung tritt im Rahmen der Paßleitungsvorstellungen überhaupt nicht in Erscheinung; es ist also anzunehmen, daß im Gebiet des reinen Paßwiderstandes der Wert von R_P mit wachsender Sperrspannung von vornherein abnimmt. Kennlinienmessungen von Schmidt an Au/Se-Gleichrichtern bei -180° entsprechen in der Tat dieser Erwartung. Der in Fig. 9 bei etwas weniger tiefen Temperaturen noch beobachtete Anfangsanstieg von R mit U_{sp} mag bis etwa 0° herab noch auf eine additive Überlagerung einer rein thermi-

¹⁾ Die Theorie der Anreicherungsrandschichten, in denen negative V_D -Werte herrschen und infolgedessen die Teilchendichte vom Halbleiterinnern nach dem Metall hin *anstiegt*, ist bisher wegen der ungünstigen Beobachtungsmöglichkeit derartiger Effekte noch kaum diskutiert worden. Die Verhältnisse liegen hier in bezug auf Gleichrichterwirkung komplementär zum Fall der Verarmungsrandschichten.

sehen Emission zurückgeführt werden, die ja oberhalb 200° weitgehend die Erscheinung beherrscht. Bei tieferen Temperaturen dürfte jedoch die allgemeine thermische Emission ganz zurücktreten, und man wird den Mischcharakter der Kurven bei -500° und -920° vielleicht darauf zurückzuführen haben, daß hier unvollkommene Pässe vorhanden sind, deren Hauptwiderstand z. T. noch auf der dem Halbleiter zugewandten Potentialböschungsseite liegt, so daß der Mechanismus der Verarmungsrandschicht hier noch zu einem gewissen Grad beigehalten ist ¹⁾.

11. Verhältnisse bei unvollständiger Störstellendissoziation.

Diese Verhältnisse liegen nach „Durchführung“, § 22 bei den bekannten Kupferoxydul-Hinterwandgleichrichtern vor; in dem dort betrachteten Beispiel ist bei Zimmertemperatur trotz der geringen Störstellendichten, die an der Mutterkupferseite des Oxyduls angenommen werden müssen, in den diesseits der Randschicht angrenzenden raumladungsfreien Schichten des Cu_2O nur ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Störstellen dissoziiert, während die übrigen neutral sind.

An das Halbleiterinnere schließt sich bei derartigen Anordnungen zunächst ein Störstellen-Reservegebiet an, in dem n_{A-} reziprok zu n zunimmt; erst jenseits der Fläche, wo $n_{A-} \approx n_A$ geworden ist ²⁾, beginnt das Störstellen-Erschöpfungsgebiet, das bei konstantem n_A wiederum als Schicht konstanter Raumladungsdichte zu betrachten ist.

Wegen der technischen Bedeutung dieses Mischfalles von Reserve- und Erschöpfungsrandschicht wäre es sehr erwünscht, Annäherungsüberlegungen der in den ganzen vorangehenden Abschnitten dieser Arbeit besprochenen Art auch auf diesen Fall übertragen zu können. Glücklicherweise stellt sich heraus, daß das in der Tat in einfachster Weise möglich ist, vorausgesetzt nur, daß der bei $U = 0$ auf der Erschöpfungsrandschicht

¹⁾ In einer Arbeit in den Proc. Roy. Soc. London (A) 171, 944, 1939 hat N. F. Mott den beim Cu_2O -Gleichrichter beobachteten zu geringen Anstieg des Widerstandes in der Sperrichtung mit zufälligen besonders dünnen Stellen in der (störstellenfrei angenommenen) Sperrschicht in Zusammenhang gebracht. Die obige Diskussion zeigt allerdings, daß der Effekt nicht an die (etwas zu engen) Voraussetzungen der Mottschen Theorie gebunden, sondern eine notwendige Folge des atomaren Charakters der Störstellenladungen ist und gesetzmäßig von ihren mittleren Dichte abhängt. — ²⁾ In der strengen Theorie („Durchführung“, S. 4) wird diese Grenze dadurch definiert, daß hier (für Defekthalbleiter) $n_{\oplus} = K_D$ geworden ist, wobei K_D die Massenwirkungskonstante $n_{A-} \cdot n_{\oplus} / n_{A \times}$ bedeutet, Daraus folgt, daß hier ist:

$$n_{A-} = n_{A \times} = n_A / 2.$$

liegende Spannungsabfall, der im folgenden mit V_E bezeichnet wird (E = Erschöpfung), noch ein Mehrfaches von \mathfrak{B} (für die jeweilige Betriebstemperatur) beträgt. Beim Cu_2O -Gleichrichter ist, wie aus Fig. 11 ersichtlich, V_E jedenfalls $> 0,1$ Volt, also bei Zimmertemperatur $> 4 \mathfrak{B}$ zu setzen, so daß die Bedingung $V_E \gg \mathfrak{B}$ noch erfüllt ist.

Bei konstanter Störstellendichte n_A des Halbleiters in der Nähe der Metallelektrode herrscht praktisch¹⁾ im ganzen Erschöpfungsgebiet die konstante Dichte $n_{A-} = n_A$ der negativ geladenen Störstellen. Auch hier ist also, mit und ohne Vorspannung, die (V, x) -Kurve parabolisch gekrümmt. Ausschlaggebend für das Weitere ist nun, daß auch an der Grenze der Erschöpfungsrandschicht gegen die Reserverandschicht \mathfrak{E}_x verschwindend klein gegen \mathfrak{E}_R , also praktisch $= 0$ angenommen werden kann, vorausgesetzt nur, daß V_E nicht klein gegen den übrigen auf der Randschicht liegenden Potentialfall $V_D - V_E$ (und überdies $\gg \mathfrak{B}$) ist. Denn wenn man das Anwachsen von \mathfrak{E}_x (zunächst bei $U = 0$) vom Halbleiterinnern durch die Reserverandschicht und weiter durch die Erschöpfungsrandschicht hindurch verfolgt, so ist jeweils \mathfrak{E}_x bei gegebenem Potentialunterschied $V(x)$ gegen das Halbleiterinnere proportional der Wurzel aus der in gewisser Weise gemittelten Ladungsdichte $\bar{\rho}(x)$ innerhalb der bisher durchlaufenen Teile der Randschicht; man sieht das ohne weiteres aus Gleichung (8). Im Reservegebiet ist aber $n_{A-}(x)$, abgesehen von dem Gebiet in unmittelbarer Nähe der Erschöpfungsrandschichtgrenze, stets klein gegen den konstanten Wert $n_{A-} = n_A$ in der Erschöpfungsrandschicht; wenn also V_E von annähernd gleicher Größe (oder größer) wie der Potentialfall $V_D - V_E$ auf der Reserverandschicht ist, so ist an der Grenze beider Gebiete $\mathfrak{E}_2 \ll \mathfrak{E}_R$ am Metallrande.

Das hat zur Folge, daß sowohl die Gleichstromüberlegungen des 1. bis 3. Abschnitts wie die Wechselstromüberlegungen und Kapazitätsaussagen des 5. Abschnitts ohne weiteres auf Gleichrichter mit gemischter Reserve- und Erschöpfungsrandschicht, also auf Halbleiter mit unvollständiger Störstellendissoziation, übertragen werden können, indem man einfach in allen Formeln V_D durch V_E ersetzt und unter l_k jetzt die Dicke der Erschöpfungsrandschicht an Stelle der ganzen Randschichtdicke versteht. n_{A-} ist wieder gleich der totalen Störstellendichte n_A im Randgebiet zu setzen. Auf diese Weise verallgemeinern sich insbesondere die Gleichungen (1) bis (5), (8) bis (12), (13) bis (16'') und (18) bis (23''), d. h. die Gleichstrom-

¹⁾ D. h. bis auf eine schmale Schicht an der äußeren Grenze, wo n_{A-} auf $n_A/2$ absinkt.

und Kapazitätsbeziehungen bleiben genau die gleichen, nur daß an Stelle des Parameters V_D ein Parameter V_E mit etwas anderer physikalischer Bedeutung tritt.

Daß die angegebene Verallgemeinerung auch für den Fall $U \neq 0$ zutreffend ist, beruht darauf, daß unter den gemachten Annahmen der Widerstand der Erschöpfungsrandschicht den der anschließenden Reservierandschicht soweit überwiegt, daß praktisch der ganze zusätzliche Spannungsabfall U an der Erschöpfungsrandschicht liegt, entsprechend den Überlegungen des 1. Abschnitts. Nur für Flußspannungen $U_{Fl} \gtrsim V_E$ ist diese Annahme nicht mehr erlaubt¹⁾; die Dicke und Spannung der Erschöpfungsrandschicht ist dann auf 0 abgesunken und es tritt nunmehr der Widerstand des Reserveteiles der Randschicht in Erscheinung, der erst bei $U_{Fl} = V_D$ überwunden wird. (Für das Gebiet $V_E < U_{Fl} < V_D$ dürfte im Anschluß an die Davydovsche Rechnung wiederum eine brauchbare geschlossene Annäherungsdarstellung der Kennlinie zu erreichen sein.)

Für das ganze übrige Spannungsgebiet sind jedoch die angegebenen Beziehungen, sowohl was die Kapazitäts- wie die Gleichstromaussagen betrifft, mit den entsprechenden Aussagen der strengen Raumladungstheorie im Einklang. Für die Kapazitätsberechnung geht das aus der schon erwähnten Feststellung von Spenke (a. a. O., S. 67) hervor, wonach „sowohl im Sperrgebiet wie bei fehlender Gleichstromvorbelastung die Kapazitätzlänge l_C bei Donatorenerschöpfung mit der Dicke der Erschöpfungszone identisch“ ist²⁾. Beim Vergleich der quantitativen Ausdrücke für C sowie für sämtliche Gleichstrombeziehungen mit denen der strengen Theorie ist nur zu berücksichtigen, daß der dort auftretende Ausdruck $\ln p_3/p_R$ die Bedeutung unseres neuen Parameters V_E , dividiert durch die Temperaturspannung \mathfrak{B} , hat. Ferner bedeutet der Faktor f/p_3 nach „Durchführung“, Gleichung (4, 06) das Verhältnis der Teilchendichte n_A des Erschöpfungsgebiets zur Dichte n_H

¹⁾ Bei der Integration von (10) über die Erschöpfungsrandschicht wäre strenggenommen nicht n_H , sondern die in „Durchführung“ mit n_3 bezeichnete Teilchendichte am Rande der Erschöpfungsrandschicht als obere Grenze einzusetzen, so daß in (11) auch κ_3 statt κ_H , in (9'): $\kappa_3/\kappa_H = e^{-V_E/\mathfrak{B}}$, und im Exponentialglied des Nenners von (12) V_E statt V_D zu setzen wäre. Da dieses Exponentialglied jedoch für $U_{Fl} < (V_E - \mathfrak{B})$ praktisch verschwindet und für $U_{Fl} > (V_E - \mathfrak{B})$ sehr rasch ungenau wird, kann man es in der Theorie der gemischten Randschichten ebensogut unterschlagen. Auch bei den einfachen Randschichten der bisherigen Theorie hat ja die Verwendung dieses Gliedes bei $-\mathfrak{B} < U_{Fl} < V_D$ nach Gleichung (17₂'), Abschnitt 4, bereits einen Fehlfaktor $\sqrt{2}$ zur Folge. — ²⁾ Anm. b. d. Korr. Bei gemischten Randschichten gilt das allerdings nur für $0 < \omega < \omega_g$, wobei ω_g eine von $\kappa(x = l_E)$ abhängige Grenzfrequenz ist.

der Defektelektronen im Halbleiterinnern, so daß z. B. der in den früheren Formeln auftretende Ausdruck $\frac{f}{p_3} \cdot \kappa_H$ auf den Ausdruck n_A der neuen Formeln führt. (Die neue Annäherungstheorie ist also auch beim Vorliegen von Haftstelleneffekten im Halbleiterinnern anwendbar.) Unter Berücksichtigung dieser Beziehungen wird die mit V_E statt V_D geschriebene Kapazitätsformel (23) mit den Spenkeschen Formeln (5, 11) und (7, 14), letztere nach Einsetzen der (U, i) -Beziehung), in den dort betrachteten Sonderfällen völlig identisch. Ebenso werden die R_0 -Beziehungen identisch. Die $\alpha_{1(U=0)}$ -Beziehung ist durch den Gleichung (16') entsprechenden Korrekturfaktor $(1 - \mathfrak{B}/V_E)$ sogar genauer als der Ausdruck $1/\mathfrak{B}$ der früheren Theorie; es zeigt sich, daß die in „Durchführung“, Fig. 8, S. 257 dargestellte Abhängigkeit des $\mathfrak{U}/\mathfrak{B}$ -Wertes von p_3/p_R , d. h. von V_E , für $p_R < \text{etwa } p_3/3$ tatsächlich durch den oben angegebenen Korrekturfaktor gut dargestellt wird. Für die i_{sp} - und \tilde{R}_{sp} -Beziehung im Gebiet hoher Sperrspannungen [Gleichung (18') und (15'), Abschnitt 3] ergibt die strenge Theorie¹⁾ an Stelle des Faktors $\sqrt{1 + U_{sp}/V_E}$ der Annäherungstheorie für den Fall $p_3 \ll 1$ der gemischten Randschichten den Faktor

$$\sqrt{1 - 2(1 - \ln 2) \mathfrak{B}/V_E + U_{sp}/V_E}.$$

Diese Ungenauigkeit entspricht dem Unterschied zwischen Gleichung (15₂') und (15'), der im 4. Abschnitt diskutiert wurde. Für $p_3 \ll 1$ reduziert sich hiernach das Korrekturglied von $1,5 \mathfrak{B}/V_D$ auf $0,614 \mathfrak{B}/V_E$. Beides dürfte auch in Fällen geringer Bildkraft- und Paßeffektstörungen unterhalb des Bereichs der Feststellbarkeit liegen.

12. Anwendung auf den Kupferoxydulgleichrichter.

Um die Bedeutung der neuen Betrachtungsweise auch für Gleichrichter mit unvollständiger Störstellendissoziation im Halbleiterinnern erkennen zu lassen, ist in Fig. 13 die $(1/C^2, U)$ -Kurve eines Cu_2O -Hinterwandgleichrichters für Zimmertemperatur nach den Messungen von W. Deutschmann²⁾, wiedergegeben²⁾. Die Darstellung ist dieselbe wie in Fig. 5 und 6. Wie dort kann man aus der reziproken Steigung $dU/d(1/C^2)$ der dargestellten Kurven die örtliche Teilchendichte in Abhängigkeit von $1/C$ und damit

¹⁾ „Durchführung“, Gleichung (19, 02) für $p_R \ll p_3$ sowie Gleichung (17, 06).

— ²⁾ Phys. ZS. 30, 839–845, 1929, Tabelle VI. Es sind die C' -Werte verwendet, da sich herausgestellt hat, daß die C -Werte bei Zimmertemperatur nur wegen der ungünstigen Lage des durchmessenen Frequenzgebietes die in Fig. 10 auftretende scheinbare Anomalie zeigen. Bei tieferen Temperaturen stimmen C - und C' -Messungen praktisch überein.

von α ermitteln; man erkennt, daß diese Kurve einen sowohl von dem Fall konstanter Teilchendichte (Fig. 5) wie der Dichteverteilung bei kathodischer Elektrodenaufbringung (Fig. 6) verschiedenen Charakter hat. Die Kurve beginnt mit einer Steigung $d(1/C^2)/dU$ von etwa 30 : 1 (in den angegebenen Maßstäben), flacht sich zunächst wenig, dann immer stärker ab, und besitzt bei 5 Volt Sperrspannung nur noch eine Endsteigung von etwa 4 : 1. Da bei Cu_2O die zur Deutung von Fig. 6 in Frage kommenden zeitlichen Veränderungen der Teilchendichte im Gebiet der verwendeten Vorspannungen wohl keine Rolle spielen¹⁾, hat man in diesem Kurvenverlauf

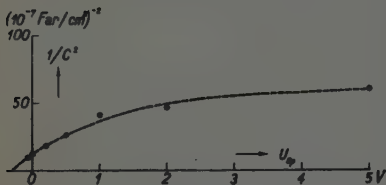


Fig. 13. Kapazität eines Kupferoxydul-Hinterwandgleichrichters in Abhängigkeit von der Vorspannung. $1/C^2$ gegen U_{sp} .

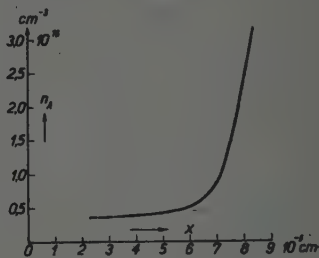


Fig. 14. Verteilung der Störstellendichte in unmittelbarer Nachbarschaft des Mutterkupfers bei einem Cu_2O -Hinterwandgleichrichter.

das reelle Bild einer ungleichmäßigen Dichteverteilung der Störstellen vom Mutterkupfer nach dem Oxydulinnern hinein zu sehen; die gestrichelte Kurve ist unter Berücksichtigung sämtlicher in Tabelle VI, a. a. O., wiedergegebener Kapazitätsmessungen bei verschiedenen Versuchstemperaturen eingezeichnet, die alle annähernd auf die gleichen Meßpunkte führen.

Die aus Fig. 13 folgende Störstellenverteilung mit nach der Mutterkupferseite stark abnehmender Störstellendichte ist in Fig. 14 dargestellt, die der früheren Fig. 7 entspricht. Als Abszisse ist die aus C nach (21') mit der Dielektrizitätskonstante 12 des Cu_2O errechnete Entfernung x angegeben, in der die aus $d(1/C^2)/dU$ in Fig. 13 ermittelte Störstellendichte herrscht. Die Teilchendichten n_A sind mit der gleichen Dielektrizitätskonstante aus (24') errechnet. Man erkennt, daß hier in der Tat mit einer gewissen Berechtigung von einer wohldefinierten (störstellenarmen) „chemischen Sperrschicht“ von etwa $6 \cdot 10^{-5}$ cm Dicke gesprochen werden kann,

¹⁾ Bei Zimmertemperatur und 6 Volt Sperrspannung wird allerdings von W. H. Brattain (Bell Tel. Res. 19, 153, 1941) eine zeitliche Vergrößerung von i_{sp} auf etwa den dreifachen Wert innerhalb von 20 min festgestellt. Für den 5 Volt-Punkt von Kurve 11 wäre also ein Zeiteffekt nicht ausgeschlossen.

innerhalb deren ein Störstellengehalt von nur etwa $4 \cdot 10^{15}$ Teilchen pro cm^3 herrscht, während oberhalb $8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ Entfernung der Störstellengehalt auf ein Vielfaches hiervon ansteigt. Da jedoch bei dem untersuchten Gleichrichter die Schichtdicke $6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ nach Ausweis der Kapazitätsmessungen erst bei etwa 0,7 Volt Sperrspannung erreicht wird, benimmt er sich — gleichstrom- und wechselstrommäßig — unterhalb 0,7 Volt annähernd wie ein Randschichtgleichrichter mit homogenem Störstellengehalt und raumladungsmäßig stark mit der Vorspannung variierender Randschichtdicke; erst oberhalb 1 Volt ist die Annahme einer vorspannungsunabhängigen „chemischen Sperrschicht“ konstanter Dicke die bessere Näherung. In beiden Fällen ist aber die Schichtdicke der Randschicht groß genug, um, wenigstens bei höheren Temperaturen und nicht allzu hohen Spannungen, die thermisch-diffusionsmäßige Behandlung der Kupferoxydulgleichrichter zu rechtfertigen. Die weitere Diskussion im Sinne der neuen Methoden und Erkenntnisse möge jedoch späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung.

Die vorliegenden Beobachtungen an Selengleichrichtern verschiedener Herstellung und mit verschiedenen Deckelektroden werden im Rahmen der Randschichttheorie der Kristallgleichrichter verständlich, wenn man an der Grenze Metall/Selen eine von der Austrittsarbeit des Metalls abhängige Randverarmung an Defektelektronen annimmt. Der Potentialverlauf in dieser Verarmungsschicht ergibt sich in sehr einfacher Weise aus der Feststellung, daß die im Selen vorhandenen, zur Abgabe von Defektelektronen fähigen Störstellen bei Zimmertemperatur vollständig dissoziiert sind. Es wird dann im überwiegenden Teil der Randschicht die Raumladungsdichte gleich der totalen Störstellendichte des Selens; ist diese Dichte räumlich konstant, wie es bei Gleichrichtern mit thermisch aufgedampfter Deckelektrode der Fall ist, so ist die Randschicht eine „Schicht konstanter Raumladungsdichte“. Die Theorie des räumlichen Potentialverlaufs in solchen Schichten, mit und ohne Vorspannung, wird entwickelt und führt in Verbindung mit den bekannten Stromgleichungen zu Aussagen, die sowohl für die Strom-Spannungsbeziehung wie für das kapazitative Verhalten des betreffenden Gleichrichters einfache, in geschlossener Form angebbare Abhängigkeiten erkennen lassen. Als Parameter treten in diesen Beziehungen nur drei Größen auf: erstens die Leitfähigkeit κ_R des Halbleiterinnern (oder wahlweise die Leitfähigkeit κ_R des Halbleiterrandes), zweitens die im Halbleiter konstant angenommene totale Störstellendichte n_A .

und drittens die im Nullzustand zwischen Halbleiterinnerm und Halbleiter-
rand sich einstellende „Diffusionsspannung“.

In den Grenzfällen, die auch von der früheren Randschichttheorie erfaßt werden konnten, stimmen die gewonnenen Beziehungen bis auf Korrekturglieder mit den Ausdrücken überein, die aus den Ansätzen der früheren Theorie folgen, wenn diese auf den (bisher noch nicht behandelten) Fall der vollständigen Störstellendissoziation ausgedehnt wird. Die bisherige Kapazitätstheorie konnte in der Richtung erweitert werden, daß nicht nur der Grenzfall tiefer Frequenzen, sondern praktisch das ganze Frequenzgebiet erfaßt wird; durch eine Abschätzung der Abklingzeiten der inneren Ausgleichsvorgänge innerhalb der Raumladungsschicht konnte nachgewiesen werden, daß das für tiefe Frequenzen gültige Ersatzschaltbild, bestehend aus Randschichtkapazität C und parallelgeschaltetem (differentiellem) Gleichstromwiderstand \tilde{R} der Randschicht, auch noch für Frequenzen Gültigkeit besitzt, die den Kehrwert der äußeren Zeitkonstanten $\tilde{R} \cdot C$ der Randschicht um mindestens vier Zehnerpotenzen übertreffen. Die wirksame Kapazitätsdicke ist hierbei in allen Fällen gleich der Dicke der „Schicht konstanter Raumladungsdichte“, wobei die Begrenzung dieser Schicht nach der Halbleiterseite dadurch gegeben ist, daß das Potential sich, bis auf Beträge von der Größenordnung der Temperaturspannung \mathfrak{B} , dem im Innern des Halbleiters herrschenden Potential genähert hat.

Ist die Störstellendichte in der Nähe der Metallelektrode räumlich veränderlich (wie im Falle „chemischer Sperrschichten“), so gibt die neue Theorie ein Verfahren an, das es, durch Messung der Randschichtkapazität in Abhängigkeit von der Vorspannung, in einfacher Weise ermöglicht, die Teilchendichte als Funktion des Abstands von der Metallelektrode zu bestimmen.

Beim Vergleich mit den Beobachtungen werden vorwiegend die neuerdings von Fr. A. Schmidt, Prag, veröffentlichten Meßergebnisse an Selengleichrichtern mit verschiedenem Deckelektrodenmaterial zugrunde gelegt. Es wird zunächst, durch Auswertung der beobachteten Beziehungen zwischen Kapazität und angelegter Vorspannung, der Nachweis erbracht, daß im Falle thermisch aufgedampfter Deckelektroden die Annahme räumlich konstanter Störstellendichte n_A beim Selengleichrichter mit hinreichender Annäherung erfüllt ist. Die Aussage der Theorie, daß das (C, \tilde{R}) -Ersatzschaltbild bis zu Frequenzen $> 1/\tilde{R}C$ gültig ist, erweist sich im Sperrgebiet stets als erfüllt; im Flußgebiet tritt bei hohen Frequenzen eine Störung auf, die jedoch auf die Mitbeteiligung einer (ihrerseits in Sperrrichtung

beanspruchten) \tilde{R} , C -Randschicht kleinerer Zeitkonstante an der Gegenelektrode (Ni) zurückgeführt werden kann. Aus den Kapazitätsmessungen im Sperrgebiet lassen sich bereits die beiden Konstanten n_A und V_D ihrem Absolutwert nach erschließen. Der Vergleich eines niederohmigen Bi/Se-Gleichrichters (mit kleiner Austrittsarbeit ψ_{\oplus}) und eines hochohmigen Mg/Se-Gleichrichters (mit hoher Austrittsarbeit ψ_{\oplus}) zeigt in beiden Fällen angenähert gleiche n_A -Werte, während die V_D -Werte (etwa 0,3 Volt beim Bi/Se-Gleichrichter und etwa 1,0 Volt beim Mg/Se-Gleichrichter) sich um einen Betrag unterscheiden, der ungefähr dem Unterschied der Vakuum-Austrittsarbeiten dieser beiden Metalle im Sinne der Schweickertschen Reihe entspricht.

Die aus den Messungen folgenden n_A -Werte sind so niedrig, daß nur etwa eine Störstelle auf 10^6 Selenatome kommt und liegen in dem Bereich von etwa 10^{16} Teilchen pro cm^3 . Im Halbleiterinnern müssen also je etwa 10^{16} negativ geladene Störstellen und freie Defektelektronen pro cm^3 vorhanden sein. Zusammen mit der neuerdings gemessenen Beweglichkeit der Defektelektronen des Selen lässt sich hieraus die Leitfähigkeit κ_H des Seleninnern berechnen. Sie stimmt innerhalb der noch vorhandenen Unsicherheit mit der direkt gemessenen überein und bestätigt mit der erreichbaren Genauigkeit die vorangestellte Annahme einer praktisch vollständigen Störstellendissoziation des Selen bei Zimmertemperatur. Eine noch exaktere Grundlage für diese Annahme liefern die Messungen über den Temperaturgang der Leitfähigkeit des Selen, wobei insbesondere auf neue Prager Messungen (Eckart) verwiesen wird.

Für die aus den Kapazitätsmessungen erschlossenen V_D -Werte liefert der Absolutbetrag des Nullwiderstandes R_0 der Randschicht eine sehr scharfe Kontrolle, da R_0 nach der Theorie im wesentlichen exponentiell von V_D/\mathfrak{B} abhängig ist. Es zeigt sich, daß der so bestimmte V_D -Wert beim Bi/Se-Gleichrichter mit dem kapazitativ bestimmten im Rahmen der Genauigkeit der Kapazitätsmessungen übereinstimmt, während beim Mg/Se-Gleichrichter durch die R_0 -Messung merklich kleinere V_D -Werte ermittelt werden.

Die weitere Analyse der Gleichstrombeobachtungen an Bi/Se- und Mg/Se-Gleichrichtern zeigt, daß in der Tat nur für den Bi/Se-Gleichrichter, und auch hier nur im Temperaturgebiet oberhalb 0°C , die Kennlinienform (und der Temperaturgang des Randwiderstandes) mit hinreichender Annäherung den von der Theorie vorausgesagten Charakter besitzt. Wie an Hand der bilogarithmischen Kennliniendarstellung im Sperrgebiet und noch kritischer durch eine halblogarithmische R , U -Darstellung gezeigt werden

kann, nähert sich der Bi/Se-Gleichrichter mit zunehmender Temperatur mit immer größerer Genauigkeit der theoretisch erwarteten Kennlinie, während der Mg/Se-Gleichrichter schon bei Zimmertemperatur das gänzlich anomale Verhalten zeigt, das beim Bi/Se-Gleichrichter erst bei tiefen Temperaturen auftritt.

Wegen des theoretischen und praktischen Interesses dieser Anomalien ist in dieser Arbeit weiterhin versucht worden, die Störerscheinungen wenigstens in ihren Grundzügen aufzuklären. Hierzu war es zunächst nötig, den Einfluß der Bildkraftwirkungen quantitativ zu erfassen. Die Theorie dieser Wirkungen wurde, in Verallgemeinerung einer von Mott für raumladungsfreie Schichten durchgeführten Rechnung, für Raumladungsschichten durchgeführt, wobei statt des nur für den Übergang Leiter-Vakuum gerechtfertigten Ansatzes von Mott ein strengerer Ansatz benutzt wurde. Es zeigt sich, daß der Bildkrafteffekt vom Verhältnis der Randfeldstärke \mathcal{E}_R zu einer nur von der elektrischen Elementarladung, der Dielektrizitätskonstante und der Temperatur abhängigen Bildkraftfeldstärke \mathcal{E}_B abhängt, die bei Zimmertemperatur in der Größenordnung $3 \cdot 10^4$ Volt/cm liegt. Obgleich jedoch auch beim Bi/Se-Gleichrichter schon ohne Vorspannung ein etwa $2^{1/2}$ mal größerer \mathcal{E}_R -Wert vorhanden ist, macht die Bildkraftkorrektur auf die Form der beobachteten Kennlinie nicht viel aus und vermag selbst die bei Zimmertemperatur beim Bi/Se-Gleichrichter beobachtete, verhältnismäßig kleine Anomalie der Kennlinie nicht voll zu erklären.

Auf eine viel wichtigere Ursache für anomal kleine und anomal spannungs- und temperaturabhängige Randschichtwiderstände führt jedoch die aus den vorerwähnten Kapazitätsmessungen erschlossene Feststellung, daß in den beobachteten — und ebenso wohl in allen technisch wichtigen — Fällen der mittlere gegenseitige Abstand a der Störstellen nicht mehr sehr viel kleiner ist als die gesamte Dicke der Raumladungsrandschicht, so daß z. B. beim Bi/Se-Gleichrichter nur im Mittel 2,5, und beim Mg/Se-Gleichrichter 5,4 Störstellenlagen innerhalb der Randschicht vorhanden sind. Unter diesen Umständen ist bereits ein Einfluß der Zusammenballung der Randschichttraumladungen in den diskreten Elementarquanten der Störstellenladungen zu erwarten. Auf die Kapazität der Randschicht wirkt sich dieser Effekt nur schwach aus, dagegen zeigt sich, daß man gleichstrommäßig besonders dann mit starken Anomalien zu rechnen hat, wenn zufällig eine geeignete Häufung der Störstellen in der Nähe der Metallelektrode auftritt. Es ist dann ein Elektronenübergang Metall—erste Störstelle wegen des lokal stark überhöhten Randfeldes praktisch ohne Widerstand möglich. Zu einer völligen Durchbrechung des Randschichtwiderstandes kommt es

aber nur in solchen Fällen, wo auch zwischen der ersten Störstelle und dem Halbleiterinnern keine merkliche Potentialschwelle mehr zu überwinden ist. Als Bedingung hierfür wird eine allgemeine Verdichtung der Störstellenzahlen in einem Volumen $\approx l_k^3$ um die betreffende erste Störstelle herum festgestellt; die Wahrscheinlichkeit für die völlige Abtragung des Potentialhügels, und damit für einen die Randschicht durchbrechenden Elektronenpaß, wird als Produkt einer Reihe von Einzelwahrscheinlichkeiten dargestellt, die mit der schrittweisen Abtragung immer weiterer Zonen erhöhten Randschichtpotentials vom Halbleiterinnern nach dem Metallrande zu verknüpft sind. Eine Abschätzung des gesamten Paßwiderstandes einer Randschicht auf dieser Grundlage zeigt, daß Teilchendichten der Größenordnung $10^{16}/\text{cm}^3$ in der Tat als obere Grenzwerte für eine hinreichende Unterdrückung der Paßleitfähigkeit (bei Zimmertemperatur) anzusehen sind. Bei Dichten von $10^{17}/\text{cm}^3$ und darüber ist bereits ein Überwiegen der Paßleitfähigkeit zu erwarten, die die Gleichrichterwirkung praktisch aufhebt. Es wird vermutet, daß die Seltenheit guter Gleichrichterkombinationen zum großen Teil in diesen von der bisherigen Theorie noch nicht erfaßten Paßleitungseffekten ihre Ursache hat, da die Verbindung einer sehr geringen Störstellendichte mit einer verhältnismäßig hohen Leitfähigkeit des betreffenden Halbleiters nur selten verwirklicht sein wird.

Für den Kupferoxydul-Hinterwandgleichrichter erweisen sich bei Zimmertemperatur die Voraussetzungen der thermischen Randschichttheorie ebenfalls als hinreichend erfüllt. Die Störstellendichte n_A ist hier sogar noch etwas geringer als bei den untersuchten Selengleichrichtern, von denen nur die mit kathodisch aufgestäubter Elektrode eine Unterschreitung des Wertes $10^{16}/\text{cm}^3$ in einer begrenzten chemischen Sperrschicht aufzuweisen scheinen. Es könnte also die in den ersten Abschnitten der Arbeit entwickelte vereinfachte Randschichttheorie auf den Cu_2O -Gleichrichter angewandt werden, falls es gelingt, die betreffenden Überlegungen für den Fall unvollständiger Störstellendissoziation zu verallgemeinern, die, im Zusammenhang mit der bekannten Temperaturabhängigkeit der Cu_2O -Leitfähigkeit, beim Cu_2O -Gleichrichter anzunehmen ist. Diese Verallgemeinerung ist nun in der Tat in einfachster Weise möglich, indem nur an Stelle der totalen Randschichtdicke die Dicke der „Erschöpfungsrandschicht“ gesetzt wird, in der $n_A \geq \frac{1}{2} n_A$ geworden ist. Diese Dicke ist die durch die Kapazitätsmessungen ermittelte; und der Spannungsabfall V_E , der bei $U = 0$ auf dieser Erschöpfungsrandschicht liegt, tritt in allen Kapazitäts- und Gleichstrombeziehungen in der verallgemeinerten Theorie an die Stelle der Diffusionsspannung V_D an der ganzen Rand-

schicht. Nur im Gebiet der Flußspannungen $U_{F1} \gtrsim V_E$ treten Abweichungen auf, die wahrscheinlich mit Hilfe einer von Davydov durchgeführten, auf das übrige Vorspannungsgebiet der bekannten Gleichrichter jedoch nicht anwendbaren Berechnungsweise erfaßt werden können.

Von größtem Interesse ist auch beim Cu_2O -Hinterwandgleichrichter die Auswertung der vorhandenen Kapazitätsmessungen zur Bestimmung der Störstellenverteilung in der Nähe der wirksamen Elektrode (hier des Mutterkupfers). Soweit zeitliche Veränderungen der Schicht (durch die angelegte Sperrspannung) mit Sicherheit auszuschließen sind, folgt aus den Messungen eine außerordentlich ausgeprägte chemische Sperrschicht von etwa $6 \cdot 10^{-5}$ cm Dicke, in der nur Teilchendichten von etwa $4 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ vorhanden sind, während außerhalb dieser Schicht ein schneller Anstieg auf über $10^{17}/\text{cm}^3$ anzunehmen ist.

Der Verfasser ist Herrn H. Jacoby für Diskussionen zu den Wahrscheinlichkeitsansätzen des 10. Abschnitts sowie Herrn E. Spenke für die Durchsicht und einige Berichtigungen des Manuskripts zu Dank verpflichtet.

Berichtigung zur vorstehenden Arbeit.

Auf S. 564 sind die Angaben über den Nullwiderstand des Selen-gleichrichters mit Mg-Elektrode sowie über die daraus berechnete Zeitkonstante und das Diffusionspotential wie folgt zu berichtigen:

$$R_0 \approx 3,5 \cdot 10^5 \Omega/\text{cm}^2,$$

$$\tau_{a_0} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ sec},$$

$$\kappa_R \approx 8,8 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

$$V_0 \approx 0,45 \text{ Volt}.$$

Ferner ist Anm. ¹⁾, S. 564 zu streichen. An den im Text gezogenen Schlußfolgerungen ändert sich nichts.

Bildfehler bei Ablenkung eines Kathodenstrahlbündels in zwei gekreuzten Ablenkfeldern.

Von Georg Wendt.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1941.)

Die Fehler dritter Ordnung zweier senkrecht zueinander ablenkender doppelt-symmetrischer Ablenkorgane werden berechnet und diskutiert. Am Beispiel zweier *gleicher* Felder mit zusammenfallenden Hauptebenen wird eine Untersuchung über die Vermeidbarkeit der Fehler durchgeführt.

1. Einleitung und Ziel der Arbeit.

Zur Ablenkung des Elektronenstrahles in Kathodenstrahlröhren werden gewöhnlich „doppelsymmetrische“ Ablenkfelder benutzt, die zwei zueinander senkrechte, durch die Achse der Röhre gehende Symmetrieebenen besitzen (Fig. 1). Ist der Ablenkwinkel gering, so ist die Ablenkung

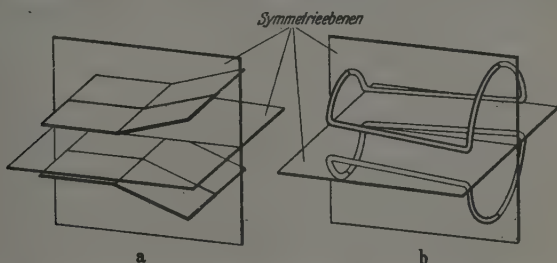


Fig. 1. Doppelsymmetrische Ablenkanordnungen: a) elektrostatisch, b) magnetisch.

den den Ablenkorganen zugeführten Spannungen bzw. Strömen proportional und der Elektronenbrennpunkt auf dem Schirm der Röhre zeigt keinerlei Verzerrungen. Bei größeren Ablenk winkeln treten Fleckverzerrungen und Abweichungen von der Proportionalität — die sogenannten Ablenkfehler — auf.

Die Ablenkgesetze und die Ablenkfehler für ein *einzelnes* doppelsymmetrisches Ablenkorgan sind bereits bekannt¹⁾. Bei Kathodenstrahl-oszillographen, Bildfänger- und Bildschreibröhren und bei Kathodenstrahl-schaltern werden jedoch stets zwei Ablenkfelder benutzt, die in zueinander

¹⁾ W. Glaser, ZS. f. Phys. 111, 357, 1938; G. Wendt, Telefunkenröhre-H. 15. S. 100. 1939.

senkrechten Richtungen ablenken¹⁾. Es entstehen hier außer den *jedem* Ablenkfeld eigentümlichen Ablenkfehlern noch Fehler, die durch das Zusammenwirken *beider* Felder auftreten. Diese zusätzlichen Fehler stellen zwar keine grundsätzlich neuen Fehlerarten dar, ihre Kenntnis ist jedoch für die Erreichung fehlerfreier Fernsehraster bzw. Kathodenstrahloszillogramme unbedingt erforderlich.

Aus diesem Grunde werden im folgenden die Ablenkgesetze einer aus zwei senkrecht zueinander ablenkenden Feldern bestehenden Anordnung abgeleitet und die Fehlerkoeffizienten berechnet. Anschließend wird die Form der Fehler für ein zentrisch, d. h. in Richtung der Systemachse einfallendes Elektronenstrahlbündel durchdiskutiert.

Gewöhnlich ist es möglich, bei speziellen Anwendungen statt der mehr oder weniger komplizierten Ausdrücke für die Fehlerkoeffizienten

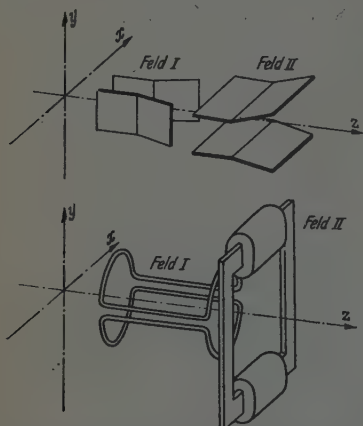


Fig. 2. Anordnung senkrecht zueinander ablenkender Ablenkorgane. (Oben elektrostatische, unten magnetische Ablenkorgane.)

mathematisch festgelegt werden. Das eine Feld lenke in der X-Richtung ab, die ihm zugeordneten Größen und Koeffizienten, sollen den Index I erhalten. Das zweite, in der Y-Richtung ablenkende Feld sei durch den Index II gekennzeichnet (Fig. 2).

vereinfachte und damit durchsichtigere Formeln zu erhalten. Für das Beispiel einer aus zwei gleichen magnetischen Ablenkfeldern mit *zusammenfallenden Hauptebenen* bestehenden Anordnung sollen solche Vereinfachungen angegeben und mit deren Hilfe eine Untersuchung über die Vermeidbarkeit der Fehler angestellt werden.

2. Reihendarstellung der Felder.

Bevor wir mit der Ableitung der Ablenkgesetze und der Berechnung der Ablenkfehler beginnen, müssen die beiden Felder

¹⁾ Seit der Fertigstellung dieser Arbeit ist eine Arbeit von J. Picht u. J. Himpan über Ablenkfehler von auch in *zwei* Richtungen ablenkenden *elektrischen* in einer Richtung *unendlich ausgedehnten* Ablenkfeldern erschienen [Ann. d. Phys. (5) 39, 409, 1941]. In dieser Arbeit wird bei der Behandlung der Reihenentwicklung und bei der Fehlerberechnung eine andere Ansicht vertreten.

Ein in der X -Richtung ablenkendes, doppelsymmetrisches elektrostatisches Feld hat folgende Symmetriebedingungen zu erfüllen:

$$\varphi_I(x, y, z) = -\varphi_I(-x, y, z) = \varphi_I(x, -y, z). \quad (1)$$

φ_I ist dabei das Potential des betrachteten Punktes gegen die die Ablenkplatten umgebende Elektrode. Die gesamte, die Geschwindigkeit des Elektrons bestimmende Beschleunigungsspannung ist

$$\varphi = U + \varphi_I. \quad (2)$$

Ist das Ablenkkfeld magnetisch, so lauten die Symmetriebedingungen:

$$\left. \begin{aligned} H_{xI}(x, y, z) &= -H_{xI}(-x, y, z) = -H_{xI}(x, -y, z), \\ H_{yI}(x, y, z) &= H_{yI}(-x, y, z) = H_{yI}(x, -y, z), \\ H_{zI}(x, y, z) &= H_{zI}(-x, y, z) = -H_{zI}(x, -y, z). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Das zweite, in der Y -Richtung ablenkende Feld hat im elektrostatischen Fall die Symmetriebedingungen:

$$\varphi_{II}(x, y, z) = \varphi_{II}(-x, y, z) = -\varphi_{II}(x, -y, z) \quad (4)$$

zu erfüllen. Das der Geschwindigkeit des Elektrons im betrachteten Punkt entsprechende Potential ist bei Einwirkung *beider* Ablenkkfelder:

$$\varphi = U + \varphi_I + \varphi_{II}. \quad (5)$$

Beim magnetischen Feld heißen die Symmetriebedingungen

$$\left. \begin{aligned} H_{xII}(x, y, z) &= H_{xII}(-x, y, z) = H_{xII}(x, -y, z), \\ H_{yII}(x, y, z) &= -H_{yII}(-x, y, z) = -H_{yII}(x, -y, z), \\ H_{zII}(x, y, z) &= H_{zII}(-x, y, z) = -H_{zII}(x, -y, z). \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Die Symmetriebedingungen (1) und (4) ergeben folgenden Aufbau der nach x und y entwickelten Reihen für die Ablenkkfelder (nähere Ableitung vgl. die in Anm. 1 zitierten Arbeiten):

$$\left. \begin{aligned} \varphi_I &= -E_{I0}x - E_{I2}xy^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{E''_{I0}}{2} + E_{I2}\right)x^3 + \dots, \\ \varphi_{II} &= -E_{II0}y - E_{II2}x^2y + \frac{1}{3}\left(\frac{E''_{II0}}{2} + E_{II2}\right)y^3 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Die Koeffizienten E_{I0} usw. sind Funktionen von z .

Für die „ablenkende Komponente“ der elektrischen Feldstärke erhält man hieraus:

$$\left. \begin{aligned} E_{Ix} &= E_{I0} + E_{I2}y^2 - \left(\frac{E''_{I0}}{2} + E_{I2}\right)x^2 + \dots, \\ E_{IIy} &= E_{II0} + E_{II2}x^2 - \left(\frac{E''_{II0}}{2} + E_{II2}\right)y^2 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Für die „ablenkende Komponente“ der magnetischen Feldstärke ergibt sich bei Berücksichtigung von (8) und (6)

$$\left. \begin{aligned} H_{Iy} &= H_{I0} + H_{I2} x^2 - \left(\frac{H''_{I0}}{2} + H_{I2} \right) y^2 + \dots, \\ H_{IIx} &= H_{II0} + H_{II2} y^2 - \left(\frac{H''_{II0}}{2} + H_{II2} \right) x^2 + \dots. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Die Koeffizienten H_{I0} usw. sind wieder Funktionen von z . Das magnetische Vektorpotential, welches durch die Beziehung

$$\mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A} \quad (10)$$

definiert ist¹⁾, kann durch die Reihen

$$\left. \begin{aligned} A_{Ix} &= -\frac{1}{2} H'_{I0} y^2 + \dots, \\ A_{Iy} &= 0 + \dots, \\ A_{Iz} &= -H_{I0} x + H_{I2} x y^2 - \frac{1}{2} H_{I2} x^3 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

und

$$\left. \begin{aligned} A_{IIx} &= 0 + \dots, \\ A_{IIy} &= \frac{1}{2} H'_{II0} x^2 + \dots, \\ A_{IIz} &= H_{II0} y - H_{II2} x^2 y + \frac{1}{2} H_{II2} y^3 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

wiedergegeben werden.

3. Ideale Ablenkung.

Als Ausgangspunkt für die Bestimmung der Elektronenbahnen wählen wir die Bewegungsgleichungen in der Euler-Lagrangeschen Form²⁾:

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{\partial F}{\partial x'} \right) = \frac{\partial F}{\partial x}; \quad \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) = \frac{\partial F}{\partial y}. \quad (13)$$

F bedeutet dabei folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} F = & \sqrt{\frac{2m}{e}} (U + \varphi_I + \varphi_{II}) (1 + x'^2 + y'^2) - (A_{Ix} + A_{IIx}) \cdot x' - \\ & - (A_{Iy} + A_{IIy}) \cdot y' - (A_{Iz} + A_{IIz}). \end{aligned} \quad (14)$$

Da die Gleichungen (13) in F linear und homogen sind, kann man diesen Ausdruck mit

$$k = \sqrt{\frac{e}{2mU}} \quad (15)$$

multiplizieren, so daß gilt:

$$\begin{aligned} F = & \sqrt{\left(1 + \frac{\varphi_I + \varphi_{II}}{U}\right)} (1 + x'^2 + y'^2) - k(A_{Ix} + A_{IIx}) x' - \\ & - k(A_{Iy} + A_{IIy}) y' - k(A_{Iz} + A_{IIz}). \end{aligned} \quad (16)$$

¹⁾ Die zusätzlich oft verwendete Definitionsgleichung $\text{div } \mathfrak{A} = 0$ wird hier fallengelassen, um die Reihe für \mathfrak{A} auf den Reihenkoeffizienten von \mathfrak{H} aufbauen zu können. — ²⁾ Die Striche bedeuten Differentiationen nach z .

In diesen Ausdruck setzten wir nun die Reihen (5), (9) und (10) für φ_I , φ_{II} und A_I , A_{II} ein. Dabei beachten wir, daß die einzelnen Koeffizienten E_{I0} , E_{II0} , E_{I2} usw. den Ablenkspannungen, die Koeffizienten H_{I0} , H_{II0} , H_{I2} usw. den Ablenkströmen proportional sind. Von der idealen Ablenkung wird aber eine Proportionalität mit der Ablenkspannung bzw. dem Ablenkstrom gefordert. Somit sind die erwähnten Koeffizienten auch den idealen Auslenkungen proportional.

Die Ablenkfehler wachsen mit wachsendem Abstand des betrachteten Elektrons von der Achse bzw. mit wachsender Neigung seiner Bahn. Dabei kann dieser Abstand bzw. diese Neigung bereits vor dem Eintritt des Elektrons ins Ablenkkfeld bestanden haben oder auch durch die Ablenkung selbst verursacht sein. Bei der Entwicklung von (16) in eine Reihe müssen also nicht nur die Größen x , y , x' , y' , sondern auch die den Auslenkungen proportionalen Koeffizienten E_{I0} , E_{I2} , E_{II0} , E_{II2} bzw. H_{I0} , H_{I2} , H_{II0} , H_{II2} als kleine Größen behandelt werden¹⁾.

Bei Berücksichtigung dieser Tatsache erhalten wir für F folgende Reihe, wenn wir die Entwicklung nach Gliedern vierter Ordnung abbrechen:

$$F = F_0 + F_2 + F_4 + \dots \quad (17)$$

mit

$$F_0 = 1,$$

$$\left. \begin{aligned} F_2 &= \frac{1}{2} \left[(x'^2 + y'^2) - \left(\frac{E_{I0}}{U} + 2kH_{I0} \right) x - \left(\frac{E_{II0}}{U} + 2kH_{II0} \right) y \right], \\ F_4 &= -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{4} (x'^2 + y'^2)^2 + \frac{1}{4} \cdot \frac{E_{I0}^2}{U^4} x^2 + \frac{1}{4} \cdot \frac{E_{II0}^2}{U^4} y^2 + \right. \\ &\quad + \left(\frac{E_{I2}}{U} + 2kH_{I2} \right) x y^2 + \left(\frac{E_{II2}}{U} - 2kH_{II2} \right) x^2 y - \\ &\quad - \frac{1}{3} \left(\frac{E_{I0}'' + 2E_{I2}}{2U} + 2kH_{I2} \right) x^3 - \frac{1}{3} \left(\frac{E_{II0}'' + 2E_{II2}}{2U} - 2kH_{II2} \right) y^3 + \\ &\quad \left. + \frac{E_{I0}}{U} (x'^2 + y'^2) x + \frac{E_{II0}}{U} (x'^2 + y'^2) y - kH_{I0}' x' y^2 + kH_{II0}' x^2 y' \right]. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Das Glied F_0 ist für die Bewegung des Elektrons uninteressant, da es bei der Differentiation in (13) herausfällt. Das Glied F_2 umfaßt die Glieder zweiter Ordnung und ist, wie wir gleich sehen werden, für die ideale Ablenkung maßgebend. Das Glied F_4 endlich bedingt die Ablenkfehler niedrigster (dritter) Ordnung.

¹⁾ J. Picht und J. Himpan, a. a. O. vertreten hierin eine etwas andere Auffassung.

Wir beschränken uns zunächst auf F_2 , also auf die Reihenglieder zweiter Ordnung. Setzen wir F_2 in die Beziehungen (18) ein und führen die Differentiationen aus, so ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} x'' &= -\frac{1}{2} \left(\frac{E_{I0}}{U} - 2kH_{I0} \right), \\ y'' &= -\frac{1}{2} \left(\frac{E_{II0}}{U} + 2kH_{II0} \right). \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Nach einmaliger Integration erhalten wir die Neigungen des Elektronenstrahles:

$$\left. \begin{aligned} x' &= x'_0 - \frac{1}{2} \int_{z_0}^z \left(\frac{E_{I0}}{U} - 2kH_{I0} \right) dz = x'_0 + X', \\ y' &= y'_0 - \frac{1}{2} \int_{z_0}^z \left(\frac{E_{II0}}{U} + 2kH_{II0} \right) dz = y'_0 + Y'. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

$z = z_0$ ist dabei eine beliebige achsensenkrechte Ebene, die der Elektronenstrahl vor Eintritt in das Ablenkkfeld passiert. x'_0 und y'_0 sind die Werte für die Strahlneigungen in dieser Ebene (Fig. 3).

Nach einer nochmaligen Integration erhält man die Strahlkoordinaten:

$$\left. \begin{aligned} x &= x_0 + x'_0(z - z_0) - \frac{1}{2} \int_{z_0}^z \int_{z_0}^z \left(\frac{E_{I0}}{U} - 2kH_{I0} \right) dz dz \\ &= x_0 + x'_0(z - z_0) + \frac{1}{2} \int_{z_0}^z \left(\frac{E_{I0}(\zeta)}{U} - 2kH_{I0}(\zeta) \right) (\zeta - z) d\zeta \\ &= x_0 + x'_0(z - z_0) + X, \\ y &= y_0 + y'_0(z - z_0) - \frac{1}{2} \int_{z_0}^z \int_{z_0}^z \left(\frac{E_{II0}}{U} + 2kH_{II0} \right) dz dz \\ &= y_0 + y'_0(z - z_0) + \frac{1}{2} \int_{z_0}^z \left(\frac{E_{II0}(\zeta)}{U} + 2kH_{II0}(\zeta) \right) (\zeta - z) d\zeta \\ &= y_0 + y'_0(z - z_0) + Y. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Man bezieht zweckmäßiger die Anfangswerte des Elektronenstrahles nicht auf die Ebene $z = z_0$, sondern auf die Ebene des Röhrenschirms $z = z_s$. Die Werte des unabgelenkten Strahles in dieser Ebene bezeichnen wir mit x_s , y_s , x'_s , y'_s und haben:

$$\left. \begin{aligned} x'_s &= x'_0; & x_s &= x_0 + x'_0(z_s - z_0), \\ y'_s &= y'_0; & y_s &= y_0 + y'_0(z_s - z_0), \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

so daß wir statt (21) schreiben können:

$$\left. \begin{aligned} x &= x_s + x'_s(z - z_s) + X_s \\ y &= y_s + y'_s(z - z_s) + Y_s \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Wir wollen uns im folgenden auf den praktisch allein in Frage kommenden Fall beschränken, daß keins der beiden Ablenkorgane kombinierte elektrische *und* magnetische Felder aufweist. Vielmehr sollen entweder beide Ablenkorgane rein elektrisch oder beide rein magnetisch sein, oder

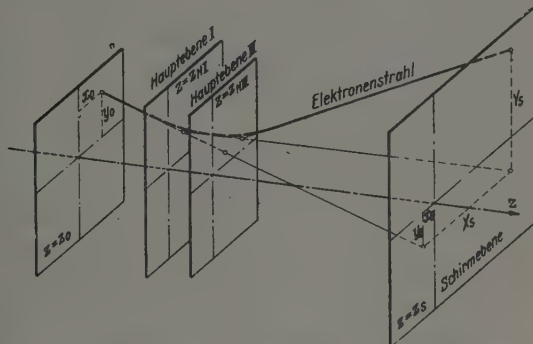


Fig. 3. Zur Definition der Anfangswerte und der Hauptebenen.

es sei das eine Organ rein elektrisch, das andere rein magnetisch. Die Anwendung eines kombinierten Ablenkfeldes wird man wegen des relativ hohen erforderlichen Schaltungsaufwandes meist verwerfen.

Mit dieser Einschränkung sind die Ablenkungen X_s und Y_s am Schirm der Braunschen Röhre

$$\left. \begin{aligned} X_s &= -\frac{1}{2} \int_{z_0}^{z_s} \int_{z_0}^z \left(\frac{E_{I0}}{U} - 2kH_{I0} \right) dz dz \\ &= \frac{1}{2} \int_{z_0}^{z_s} \left(\frac{E_{I0}}{U} - 2kH_{I0} \right) (z - z_s) dz, \\ Y_s &= -\frac{1}{2} \int_{z_0}^{z_s} \int_{z_0}^z \left(\frac{E_{II0}}{U} + 2kH_{II0} \right) dz dz \\ &= \frac{1}{2} \int_{z_0}^{z_s} \left(\frac{E_{II0}}{U} + 2kH_{II0} \right) (z - z_s) dz \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

entweder der Ablenkspannung oder dem Ablenkstrom streng proportional. Außerdem hängen sie nicht von den Anfangswerten x_s, x'_s, y_s, y'_s des Elek-

tronenstrahles ab. Ein in einem Punkt des achsensenkrechten ebenen Röhrenschirmes konzentriertes Elektronenstrahlbündel bleibt auch bei Ablenkung in einem Punkt des Schirmes konzentriert. Dies ist das Kennzeichen der *idealen Ablenkung*, die in Analogie zur Gaußschen Dioptrik rotationssymmetrischer Linsen auch „*Gaußsche*“ *Ablenkung* genannt wird.

Legen wir im Durchstoßpunkt eines (ideal) abgelenkten Elektronenstrahles mit der Schirmebene $z = z_s$ an diesen Strahl eine Tangente und verlängern sie rückwärts bis zum Schnittpunkt mit demselben Strahl in seinem unabgelenkten Zustand. Die so gefundenen Schnittpunkte aller Strahlen liegen in einer achsensenkrechten Ebene, die wir „*Ablenk-Hauptebene*“ nennen wollen (Fig. 3). Die Lage der Hauptebenen der beiden Ablenkorgane ergibt sich sofort aus Fig. 3:

$$\left. \begin{aligned} z_s - z_{HI} &= \frac{X_s}{X'_s} \\ z_s - z_{HII} &= \frac{Y_s}{Y'_s} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

4. Berechnung der Fehlerkoeffizienten.

Bei größeren Ablenkungen entstehen Abweichungen vom idealen Strahlengang. Um diese in erster Näherung zu bestimmen, müssen im Ausdruck für F auch die Glieder vierter Ordnung, deren Gesamtheit wir in (18) mit F_4 bezeichneten, mitberücksichtigt werden.

Die Berechnung erfolgt am einfachsten nach einer von Glaser¹⁾ angegebenen Störungsmethode. Man bildet danach die Größe

$$S = \int_{z_0}^{z_s} F_4 dz, \quad (26)$$

wobei in F_4 für x, x', y, y' die Werte (23) für die ideale Ablenkung einzusetzen sind. Die Abweichungen $\Delta x, \Delta y$ vom Gaußschen Sollwert in der Ebene $z = z_s$ des Röhrenschirms sind dann durch die Beziehungen

$$\Delta x = -\frac{\partial S}{\partial x_s}; \quad \Delta y = -\frac{\partial S}{\partial y_s} \quad (27)$$

gegeben.

¹⁾ W. Glaser, ZS. f. Phys. 104, 157, 1936; 111, 357, 1938.

Führen wir diese Rechenvorschrift durch und erinnern uns, daß weder das eine noch das andere Ablenkorgan ein kombiniertes elektrisches *und* magnetisches Feld aufweisen soll, so erhalten wir für die Abweichungen Δx , Δy :

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= A_1 X_s^3 + (A_2 + B_3) X_s Y_s^2 + (A_4 X_s^2 + B_5 Y_s^2) x_s' + \\ &\quad + (A_6 + B_6) X_s Y_s y_s' + A_7 X_s x_s'^2 + A_8 X_s y_s'^2 + \\ &\quad + 2 B_8 Y_s x_s' y_s' + (A_9 X_s^2 + B_{10} Y_s^2) x_s + (B_{11} + A_{12}) X_s Y_s y_s + \\ &\quad + A_{13} X_s x_s^2 + A_{14} X_s y_s^2 + B_{15} Y_s x_s y_s + A_{16} X_s x_s x_s' + \\ &\quad + B_{17} Y_s y_s x_s' + A_{18} X_s y_s y_s' + B_{18} Y_s x_s y_s'; \\ \Delta y &= B_1 Y_s^3 + (B_2 + A_3) X_s^2 Y_s + (B_4 Y_s^2 + A_5 X_s^2) y_s' + \\ &\quad + (A_6 + B_6) X_s Y_s x_s' + B_7 Y_s y_s'^2 + B_8 Y_s x_s'^2 + \\ &\quad + 2 A_8 X_s x_s' y_s' + (B_9 Y_s^2 + A_{10} X_s^2) y_s + (A_{11} + B_{12}) X_s Y_s x_s + \\ &\quad + B_{13} Y_s y_s^2 + B_{14} Y_s x_s^2 + A_{15} X_s x_s y_s + B_{16} Y_s y_s y_s' + \\ &\quad + A_{17} X_s x_s y_s' + B_{18} Y_s x_s x_s' + A_{18} X_s y_s x_s'. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

A_n und B_n sind hierin Konstanten und haben folgende Bedeutung:

Ist das Feld I rein elektrostatisch, so ist¹⁾

$$\left. \begin{aligned} A_{1e} &= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{2} X'^3 + \frac{E_{10}^2}{4 U^2} (z - z_s) X - \frac{E_{10}'' + 2 E_{12}}{4 U} (z - z_s) X^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{E_{10}}{2 U} X'^2 (z - z_s) + \frac{E_{10}}{U} X X' \right\} \frac{dz}{X_s^3}, \\ &= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{2} X'^3 - \frac{E_{12}}{2 U} (z - z_s) X^2 + \frac{E_{10}^2}{2 U^2} (z - z_s) X \right\} \frac{dz}{X_s^3}, \\ A_{2e} &= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{4} X' Y'^2 + \frac{E_{12}}{2 U} (z - z_s) Y^2 + \frac{E_{10}}{2 U} (z - z_s) Y'^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{8} \frac{E_{10} E_{110}}{U^2} Y (z - z_s) \right\} \frac{dz}{X_s Y_s^2}, \end{aligned} \right\}$$

¹⁾ Bei experimentell (z. B. mittels des elektrolytischen Troges) aufgenommenen Ablenkfeldern ist es zweckmäßig, aus den Gleichungen für die Fehlerkoeffizienten A_{12} usw. die Ableitungen E_0'' bzw. H_0' durch partielle Integration fortzubringen, da graphische Differentiationen neue Ungenauigkeiten verursachen. Bei Durchführung dieser Integration wurde bei den elektrostatischen Feldern angenommen, daß in den Ebenen $z = z_0$ und $z = z_s$ die Feldstärke E_0 praktisch verschwindet.

$$A_{3e} = \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{4} Y' X'^2 + \frac{E_{12}}{U} (z - z_s) X Y + \frac{E_{10}}{U} Y' X + \right. \\ \left. + \frac{1}{8} \frac{E_{10} E_{110}}{U^2} (z - z_s)^2 \right\} \frac{dz}{X_s^2 Y_s},$$

$$A_{4e} = \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{3}{2} X'^2 + \frac{E_{10}^2}{4U^3} (z - z_s)^2 - \frac{E_{10}'' + 2E_{12}}{2U} (z - z_s)^2 X + \right. \\ \left. + \frac{2E_{10}}{U} (z - z_s) X' + \frac{E_{10}}{U} X \right\} \frac{dz}{X_s^2} \\ = \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{3}{2} X'^2 - \frac{E_{12}}{U} (z - z_s)^2 X + \frac{E_{10}^2}{2U^3} (z - z_s)^2 \right\} \frac{dz}{X_s^2},$$

$$A_{5e} = \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{2} X'^2 + \frac{E_{12}}{U} (z - z_s)^2 X + \frac{E_{10}}{U} X \right\} \frac{dz}{X_s^2} \\ = -2 \frac{X_s'}{X_s} + \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{5}{2} X'^2 + \frac{E_{12}}{U} (z - z_s)^2 X \right\} \frac{dz}{X_s^2},$$

$$A_{6e} = \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{2} X' Y' + \frac{E_{12}}{U} (z - z_s)^2 Y + \frac{E_{10}}{U} Y' (z - z_s) + \right. \\ \left. + \frac{1}{8} \frac{E_{10} E_{110}}{U^3} (z - z_s)^2 \right\} \frac{dz}{X_s^2 Y_s},$$

$$A_{7e} = \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{3}{2} X' - \frac{1}{4} \frac{E_{10}'' + 2E_{12}}{U} (z - z_s)^3 + \frac{3E_{10}}{2U} (z - z_s) \right\} \frac{dz}{X_s} \quad (29) \\ = \frac{3}{2} - \int_{z_0}^{z_s} \frac{E_{12}}{2U} (z - z_s)^3 \frac{dz}{X_s},$$

$$A_{8e} = \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{2} X' + \frac{E_{12}}{2U} (z - z_s)^3 + \frac{E_{10}}{2U} (z - z_s) \right\} \frac{dz}{X_s} \\ = \frac{3}{2} + \int_{z_0}^{z_s} \frac{E_{12}}{2U} (z - z_s)^3 \frac{dz}{X_s},$$

$$A_{9e} = \int_{z_0}^{z_s} \left\{ -\frac{E_{10}'' + 2E_{12}}{2U} (z - z_s) X + \frac{E_{10}^2}{4U^2} (z - z_s) + \frac{E_{10}}{U} X' \right\} \frac{dz}{X_s^2}$$

$$= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{E_{10}^2}{2U^2} (z - z_s) - \frac{E_{12}}{U} X (z - z_s) \right\} \frac{dz}{X_s^2},$$

$$A_{10e} = + \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{E_{12}}{U} (z - z_s) X \right\} \frac{dz}{X_s^2},$$

$$A_{11e} = + \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{E_{12}}{U} (z - z_s) Y + \frac{E_{10}}{U} Y' + \frac{E_{10}E_{110}}{8U^2} (z - z_s) \right\} \frac{dz}{X_s Y_s},$$

$$A_{12e} = + \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{E_{12}}{U} (z - z_s) Y + \frac{E_{10}E_{110}}{8U^2} (z - z_s) \right\} \frac{dz}{X_s Y_s},$$

$$A_{13e} = - \int_{z_0}^{z_s} \frac{E_{10}'' + 2E_{12}}{4U} (z - z_s) \frac{dz}{X_s} = - \int_{z_0}^{z_s} \frac{E_{12}}{2U} (z - z_s) \frac{dz}{X_s},$$

$$A_{14e} = + \int_{z_0}^{z_s} \frac{E_{12}}{2U} (z - z_s) \frac{dz}{X_s}; \quad A_{15e} = 2A_{14e},$$

$$A_{16e} = - \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{E_{10}'' + 2E_{12}}{2U} (z - z_s)^2 - \frac{E_{10}}{U} \right\} \frac{dz}{X_s},$$

$$= - \int_{z_0}^{z_s} \frac{E_{12}}{U} (z - z_s)^2 \frac{dz}{X_s},$$

$$A_{17e} = + \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{E_{12}}{U} (z - z_s)^2 + \frac{E_{10}}{U} \right\} \frac{dz}{X_s},$$

$$= - \frac{2X_s'}{X_s} + \int_{z_0}^{z_s} \frac{E_{12}}{U} (z - z_s)^2 \frac{dz}{X_s},$$

$$A_{18e} = + \int_{z_0}^{z_s} \frac{E_{12}}{U} (z - z_s)^2 \frac{dz}{X_s}.$$

Ist das Feld *I* rein magnetisch, so gilt:

$$A_{1m} = \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{2} X'^3 - k H_{12} (z - z_s) X^2 \right\} \frac{dz}{X_s^3}.$$

$$\begin{aligned} A_{2m} &= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{4} X' Y'^2 + k H_{12} (z - z_s) Y^2 - \frac{k}{2} H'_{10} Y^2 \right\} \frac{dz}{X_s Y_s^2} \\ &= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{4} X' Y'^2 + k H_{12} (z - z_s) Y^2 + k H_{10} Y Y' \right\} \frac{dz}{X_s Y_s^2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{3m} &= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{4} X'^2 Y' + 2 k H_{12} (z - z_s) X Y - \right. \\ &\quad \left. - k H'_{10} \cdot X' Y (z - z_s) \right\} \frac{dz}{X_s^2 Y_s} \\ &= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{4} X'^2 Y' + 2 k H_{12} (z - z_s) X Y + \right. \\ &\quad \left. + k H_{10} (X' Y' (z - z_s) + X' Y) + k^2 H_{10}^2 Y (z - z_s) \right\} \frac{dz}{X_s^2 Y_s}, \end{aligned}$$

$$A_{4m} = \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{3}{2} X'^2 - 2 k H_{12} (z - z_s)^2 X \right\} \frac{dz}{X_s^2},$$

$$\begin{aligned} A_{5m} &= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{2} X'^2 + 2 k H_{12} (z - z_s)^2 X - k H'_{10} \cdot (z - z_s)^2 X' \right\} \frac{dz}{X_s^2} \\ &= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ -\frac{1}{2} X'^2 + 2 k H_{12} (z - z_s)^2 X + k^2 H_{10}^2 (z - z_s)^2 \right\} \frac{dz}{X_s^2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{6m} &= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{2} X' Y' + 2 k H_{12} (z - z_s)^2 Y - k H'_{10} \cdot (z - z_s) Y \right\} \frac{dz}{X_s Y_s} \\ &= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{2} X' Y' + 2 k H_{12} (z - z_s)^2 Y + \right. \\ &\quad \left. + k H_{10} (Y' (z - z_s) + Y) \right\} \frac{dz}{X_s Y_s}, \end{aligned}$$

$$A_{7m} = \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{3}{2} X' - k H_{12} (z - z_s)^3 \right\} \frac{dz}{X_s} = \frac{3}{2} - k \int_{z_0}^{z_s} H_{12} (z - z_s)^3 \frac{dz}{X_s},$$

(30)

$$\begin{aligned}
 A_{8m} &= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ \frac{1}{2} X' + k H_{12} (z - z_s)^3 - \frac{k}{2} H'_{10} \cdot (z - z_s)^2 \right\} \frac{dz}{X_s} \\
 &= \frac{3}{2} + k \int_{z_0}^{z_s} H_{12} (z - z_s)^3 \frac{dz}{X_s},
 \end{aligned}$$

$$A_{9m} = - \int_{z_0}^{z_s} 2 k H_{12} (z - z_s) X \frac{dz}{X_s^2},$$

$$\begin{aligned}
 A_{10m} &= + \int_{z_0}^{z_s} [2 k H_{12} (z - z_s) X + k H'_{10} \cdot (z - z_s) X'] \frac{dz}{X_s^2} \\
 &= \frac{X_s'^2}{2 X_s^2} + \int_{z_0}^{z_s} [2 k H_{12} (z - z_s) X - k^2 H_{10}^2 (z - z_s)] \frac{dz}{X_s^2},
 \end{aligned}$$

$$A_{11m} = + 2 \int_{z_0}^{z_s} k H_{12} (z - z_s) Y \frac{dz}{X_s Y_s},$$

$$\begin{aligned}
 A_{12m} &= + \int_{z_0}^{z_s} \left\{ k H_{12} (z - z_s) Y - k H'_{10} \cdot Y \right\} \frac{dz}{X_s Y_s} \\
 &= \int_{z_0}^{z_s} \left\{ k H_{12} (z - z_s) Y + k H_{10} Y' \right\} \frac{dz}{X_s Y_s} - \frac{k H_{10} (z_s)}{X_s},
 \end{aligned}$$

$$A_{13m} = - \int_{z_0}^{z_s} k H_{12} (z - z_s) \frac{dz}{X_s},$$

$$\begin{aligned}
 A_{14m} &= + \int_{z_0}^{z_s} \left[k H_{12} (z - z_s) - \frac{k}{2} H'_{10} \right] \frac{dz}{X_s} \\
 &= \int_{z_0}^{z_s} k H_{12} (z - z_s) \frac{dz}{X_s} - \frac{k H_{10} (z_s) - k H_{10} (z_0)}{2 X_s};
 \end{aligned}$$

$$A_{15m} = - 2 A_{13m},$$

$$A_{16m} = - 2 \int_{z_0}^{z_s} k H_{12} (z - z_s)^2 \frac{dz}{X_s}; \quad A_{17m} = - A_{16m},$$

$$\begin{aligned}
 A_{18m} &= + \int_{z_0}^{z_s} [2kH_{12}(z-z_s)^2 - kH'_{10}(z-z_s)] \frac{dz}{X_s} \\
 &= \int_{z_0}^{z_s} 2kH_{12}(z-z_s)^2 \frac{dz}{X_s} + \frac{kH_{10}(z_0)(z_0-z_s)}{X_s} - \frac{X'_s}{X_s}.
 \end{aligned}$$

Die Konstanten B ergeben sich aus den Konstanten A , wenn man dort unter dem Integral Y bzw. Y' bzw. Y_s statt X bzw. X' bzw. X_s und umgekehrt und E_{II} bzw. $-H_{II}$ statt E_I bzw. H_I schreibt.

Die Abweichungen Δx und Δy heißen Ablenkfehler dritter Ordnung, weil die Glieder $x_s, x'_s, y_s, y'_s, X_s, Y_s$ in (28) vom dritten Grad sind. Die Konstanten A_n und B_n heißen Fehlerkoeffizienten dritter Ordnung. Da sie alle auf X_s bzw. Y_s bezogen sind, sind sie nur von der Form des Ablenkfeldes und nicht mehr von der Feldstärke abhängig.

5. Form der Fehler.

Man unterscheidet drei verschiedene Ablenkfehlerarten:

1. *Die Verzeichnung.* Sie hängt nur von der Lage und der Neigung des Mittelstrahles eines Elektronenstrahlbündels innerhalb des Ablenkfeldes und nicht von der Querausdehnung, d. h. der Dicke des Bündels ab. Der Fehler äußert sich in der Verzerrung des *gesamten Bildes*, nicht in der Verzerrung des Bildpunktes. Bei Braunschens Röhren ergibt die Verzeichnung also eine Verzerrung der *Raster-* bzw. *Kurvenform*, sie läßt die Form des Elektronenbrennflecks unverzerrt.

2. *Astigmatismus und Bildwölbung.* Diese wachsen linear mit dem Strahlhalbmesser am Ort des Ablenkfeldes.

3. *Die Koma.* Sie wächst quadratisch mit dem Strahlhalbmesser. Die beiden letzten Fehler ergeben nur *Fleckverzerrungen* und keine Bild- bzw. Rasterverzerrungen.

Das Aussehen der einzelnen Fehler hängt stark davon ab, wie das Elektronenstrahlbündel in das Ablenkssystem eintritt. Wir wollen unsere Diskussion auf den Fall beschränken, daß das Elektronenstrahlbündel eine kegelförmige Gestalt mit der Spitze in der Schirmebene hat und seine Achse im unabgelenkten Zustand mit der Achse des Ablenksystems (der z -Achse) zusammenfällt.

Es handelt sich also dabei um Ablenkfehler gutzentrierter Braunschens Röhren.

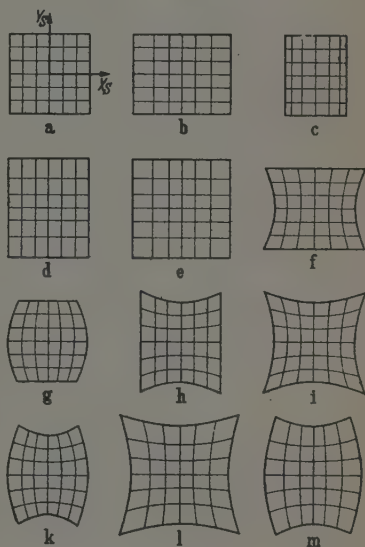
a) *Verzeichnung.* Die Verzeichnung für einen zentrisch einfallenden Strahl ergibt sich, wenn in (28) $x_s = y_s = x'_s = y'_s = 0$ gesetzt wird. Es ist dann:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= A_1 X_s^3 + (A_2 + B_3) X_s Y_s^2, \\ \Delta y &= B_1 Y_s^3 + (B_2 + A_3) X_s^2 Y_s. \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Den Einfluß der einzelnen Koeffizienten erkennt man am besten, wenn man alle bis auf den betreffenden gleich Null setzt. Das Ergebnis ist in Fig. 4

Fig. 4. Der Verzeichnungsfehler.

- a) Ideales Raster,
- b) Maßstabsfehler, $A_1 > 0$,
- c) „ „ „ „ $A_1 < 0$,
- d) „ „ „ „ $B_1 > 0$,
- e) „ „ „ „ $A_1 = B_1 > 0$.
- f) Koordinatenkrümmung, $A_2 + B_3 > 0$,
- g) „ „ „ „ $A_2 + B_3 < 0$,
- h) „ „ „ „ $B_2 + A_3 > 0$,
- i) „ „ „ „ $A_2 + B_3 = B_2 + A_3 > 0$,
- k) „ „ „ „ $A_2 + B_3 = -(B_2 + A_3) < 0$,
- l) Maßstabsfehler u. Koordinatenkrümmung, Überlagerung von e und i,
- m) Maßstabsfehler u. Koordinatenkrümmung, Überlagerung von e und k.



dargestellt. Das Teilbild a zeigt das Raster, wie es bei der idealen Ablenkung aussehen würde. Es ist ein quadratisches Raster, wir nehmen also an, daß $X_{s\max} = Y_{s\max}$ ist. Das Koordinatennetz aus waagerechten und senkrechten Strichen soll die Proportionalität der Ablenkung mit der Ablenkspannung bzw. dem Ablenkstrom zeigen.

Sind in (31) alle Fehlerkoeffizienten außer A_1 gleich Null, so entstehen Rasterverzerrungen, wie sie in den Teilbildern b und c der Fig. 4 dargestellt sind, und zwar in b für $A_1 > 0$, in c für $A_1 < 0$. In der X-Richtung ist die Ablenkung nicht mehr spannungs- bzw. stromproportional, sondern steigt stärker oder schwächer als linear an. Wir wollen diesen Fehler „Maßstabsfehler“ nennen.

Sind alle Koeffizienten außer B_1 gleich Null, so entsteht ein „Maßstabsfehler“ in der Y-Richtung (Teilbild d). Teilbild e zeigt den Fall, wo der „Maßstabsfehler“ in beiden Richtungen auftritt ($A_1 = B_1 > 0$).

Verschwinden alle Koeffizienten bis auf $A_2 + B_3$, so werden die senkrechten Netzgeraden gekrümmt (Teilbilder f und g). Diesen Fehler nennen wir „Koordinatenkrümmung“. Die Verzerrung ist kissenförmig (Teilbild f), wenn $A_2 + B_3 > 0$, tonnenförmig (Teilbild g), wenn $A_2 + B_3 < 0$ ist. Verschwinden alle Fehler bis auf $B_2 + A_3$, so sind die waagerechten Netzgeraden gekrümmt. Auch hier kann entweder eine kissenförmige (Teilbild h) oder eine tonnenförmige Verzerrung entstehen. Die Teilbilder i und k zeigen Raster, bei welchen die Koordinatenkrümmung in beiden Richtungen auftritt. Im Teilbild i tritt in beiden Richtungen eine kissenförmige Koordinatenkrümmung auf, im Teilbild k ist der Fehler in einer Richtung kissen-, in der anderen tonnenförmig.

Im allgemeinen tritt sowohl der Maßstabsfehler als auch die Koordinatenkrümmung auf. Teilbild l zeigt die Überlagerung der Teilbilder e und i ($A_1 = B_1 > 0$; $A_2 + B_3 = B_2 + A_3 > 0$), Teilbild m die Überlagerung der Teilbilder e und k ($A_1 = B_1 > 0$; $-(A_2 + B_3) = B_2 + A_3 > 0$).

b) *Astigmatismus und Bildwölbung*. Die Anfangsneigung der Mantellinien des wie in a) kegelförmigen Elektronenstrahlbündels schreiben wir jetzt zweckmäßigerweise in Zylinderkoordinaten:

$$\left. \begin{aligned} x'_s &= -\frac{r \cos \chi}{L_I}, \\ y'_s &= -\frac{r \sin \chi}{L_I}, \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

wobei r der Strahlhalbmesser in der Hauptebeue des Ablensystems I, $L_I = z_s - z_{HI}$ der Abstand dieser Hauptebeue von der Schirmebeue $z = z_s$ sein soll.

Den mit dem Strahlhalbmesser linearen astigmatischen Fehler erhalten wir aus (28), indem wir die Reihenglieder herausuchen, in welchen die Anfangsneigungen x'_s, y'_s linear auftreten. Unter Berücksichtigung von (32) ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= -[(A_4 X_s^2 + B_5 Y_s^2) \cos \chi + (A_6 + B_6) X_s Y_s \sin \chi] \frac{r}{L_I}, \\ \Delta y &= -[(B_4 Y_s^2 + A_5 X_s^2) \sin \chi + (B_6 + A_6) X_s Y_s \cos \chi] \frac{r}{L_I}, \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Die Fehlerkoeffizienten A_4, A_5, B_4, B_5 bedingen den isotropen, die Koeffizienten A_6, B_6 den anisotropen Astigmatismus. Der ursprünglich punktförmige Elektronenbrennfleck wird durch den *isotropen Astigmatismus*

zu einer Ellipse auseinandergezogen, deren Achsen in Richtung der X - bzw. Y -Achse liegen (Fig. 5). Die Halbachse in der X -Richtung hat die Größe $(A_4 X_s^2 + B_5 Y_s^2) \frac{r}{L_I}$, diejenige in der Y -Richtung die Größe $(B_4 Y_s^2 + A_5 X_s^2) \frac{r}{L_I}$. Diese Ellipse entsteht dadurch, daß die ursprünglich in der xz -Ebene liegenden Strahlen des Elektronenbündels einen anderen Überkreuzungspunkt haben als die ursprünglich in der yz -Ebene liegenden Strahlen (Fig. 5). Diese Schnittpunkte bewegen sich bei Ablenkung auf zwei gekrümmten Flächen, den *Bildwölbungen*. Auf diesen

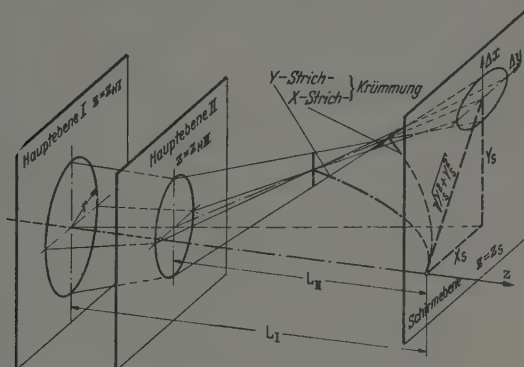


Fig. 5. Isotroper Astigmatismus.

Flächen reduziert sich der Strahlquerschnitt zu einem Strich in der X -Richtung bzw. Y -Richtung. Entsprechend wollen wir die beiden Bildwölbungen *X-Strichwölbung* und *Y-Strichwölbung* nennen. Die Krümmungshalbmesser dieser Wölbungen in ihrem Schnittpunkt mit der z -Achse, und zwar in der Ebene durch den betrachteten Rasterpunkt und die z -Achse, ergeben sich durch eine einfache Rechnung¹⁾ zu:

$$\left. \begin{aligned} \varrho_x &= \frac{(Y_s^2 + X_s^2)}{2(B_4 Y_s^2 + A_5 X_s^2)}, \\ \varrho_y &= \frac{(Y_s^2 + X_s^2)}{2(A_4 X_s^2 + B_5 Y_s^2)}. \end{aligned} \right\} \quad (94)$$

Die halbe Differenz der beiden Krümmungen:

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varrho_x} - \frac{1}{\varrho_y} \right) = \frac{(A_5 - A_4) X_s^2 + (B_4 - B_5) Y_s^2}{X_s^2 + Y_s^2} \quad (95).$$

¹⁾ Vgl. z. B. B. G. Wendt, Telefunkenröhre H. 15, S. 100, 1939.

heißt *astigmatische Differenz* oder einfach *Astigmatismus*. Die halbe Summe wird *mittlere Bildwölbung* genannt:

$$\frac{1}{\varrho_m} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varrho_x} + \frac{1}{\varrho_y} \right) = \frac{(A_4 + A_5) X_s^2 + (B_4 + B_5) Y_s^2}{X_s^2 + Y_s^2}. \quad (36)$$

Bei der Optik dreh-symmetrischer Felder (Linsen) ist außerdem die sogenannte „Petzval-Wölbung“ von Interesse, d. i. diejenige Bildwölbung, die nach Beseitigung der astigmatischen Differenz, also bei anastigmatischen Ablenkorganen, aus den beiden einzelnen Bildwölbungen entsteht. Setzt man nach (35) $A_4 = A_5$ und $B_4 = B_5$ und bestimmt mit (29) und (30) die resultierende Bildwölbung, so ergibt sich, daß diese Petzval-Wölbung $1/\varrho_P$ mit der mittleren Bildwölbung $1/\varrho_m$ eines astigmatisch nichtkorrigierten Ablenkorgans zusammenfällt, wenn nur die Feldverteilung $H_0(z)$ bzw. $E_0(z)$ längs der Achse [nicht dagegen die Funktion $H_2(z)$ bzw. $E_2(z)$] in beiden Fällen übereinstimmt. Es ist im Falle elektrischer Ablenkorgane:

$$\frac{1}{\varrho_P} = \frac{1}{\varrho_m} = \frac{1}{X_s^2 + Y_s^2} \left[\int_{z_0}^{z_s} \left\{ 4(X'^2 + Y'^2) + \frac{E_{10}^2 + E_{110}^2}{2U^2} (z - z_s)^2 \right\} dz - 2(X'_s X_s + Y'_s Y_s) \right], \quad (37)$$

im Falle magnetischer Ablenkfelder:

$$\frac{1}{\varrho_P} = \frac{1}{\varrho_m} = \frac{1}{X_s^2 + Y_s^2} \int_{z_0}^{z_s} \left\{ (X'^2 + Y'^2) + k^2 (H_{10}^2 + H_{110}^2) (z - z_s)^2 \right\} dz. \quad (38)$$

Man erkennt hieraus, daß die Bildwölbung weder bei elektrischen noch bei magnetischen Ablenkorganen zu vermeiden ist [es ist praktisch stets $X'_s X_s + Y'_s Y_s < 2 \int_{z_0}^{z_s} (X'^2 + Y'^2) dz$] und in erster Linie von der Längsausdehnung des Feldes abhängt.

Durch die Wirkung des *anisotropen Astigmatismus* wird der ursprünglich punktförmige Elektronenbrennfleck auf dem Röhrenschirm bei Ablenkung in einen Kreis vom Halbmesser $(A_6 X_s^2 + B_6 Y_s^2) \frac{r}{L_I}$ auseinandergezogen. Dabei geht der senkrechte Durchmesser des Strahlquerschnitts in der Hauptebene $z = z_{HI}$ (des unabgelenkten Strahlbündels) bei Ablenkung in den waagerechten Durchmesser der Verzerrungsfigur, der waagerechte in den senkrechten über (vgl. Strahlengang Fig. 6). Der Strahlquerschnitt artet hier nicht an zwei Stellen in kurze Striche aus, wie beim isotropen Astigmatismus, sondern nur an einer Stelle. Der Strich ist dabei um 45°

gegen die X - bzw. Y -Achse geneigt. Er liegt ebenfalls auf einer gekrümmten Fläche — der „anisotropen Bildwölbung“. Ihr Krümmungshalbmesser ist:

$$\varrho_{an} = \frac{(X_s^2 + Y_s^2)}{2(A_6 + B_6)|X_s Y_s|}. \quad (39)$$

Die Krümmung der anisotropen Bildwölbung ändert sich stark mit der Ablenkrichtung. Sie verschwindet längs der X - und Y -Achse und ist

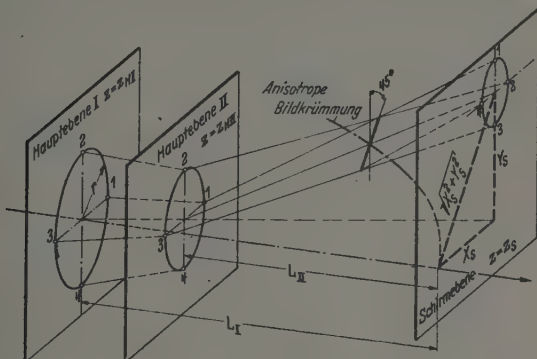


Fig. 6. Anisotroper Astigmatismus.

am größten, wenn die Ablenkrichtung mit den Koordinatenachsen einen Winkel von 45° einschließt.

Treten sowohl isotroper als auch anisotroper Astigmatismus auf, so ist die Verzerrungsfigur eine Ellipse, deren Halbachsen um den Winkel δ gegen die X - bzw. Y -Achse geneigt sind. Es ist

$$\operatorname{tg} 2\delta = \frac{2(A_6 + B_6) X_s Y_s}{(A_4 - A_5) X_s^2 + (B_5 - B_4) Y_s^2}. \quad (40)$$

Die beiden Halbachsen der Astigmatismus-Ellipse sind:

$$\frac{r}{L_I} \cdot \frac{\varepsilon}{\sqrt{\frac{1}{2}(\alpha + \sqrt{\beta^2 + \gamma^2})}} \quad \text{und} \quad \frac{r}{L_I} \cdot \frac{\varepsilon}{\sqrt{\frac{1}{2}(\alpha - \sqrt{\beta^2 + \gamma^2})}}, \quad (41)$$

wenn

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= (B_4 Y_s^2 + A_5 X_s^2)^2 + (A_4 X_s^2 + B_5 Y_s^2)^2 + 2(A_6 + B_6)^2 X_s^2 Y_s^2, \\ \beta &= (B_4 Y_s^2 + A_5 X_s^2)^2 - (A_4 X_s^2 + B_5 Y_s^2)^2, \\ \gamma &= 2[(A_4 + A_5) X_s^2 + (B_4 + B_5) Y_s^2](A_6 + B_6) X_s Y_s, \\ \varepsilon &= (A_4 X_s^2 + B_5 Y_s^2)(A_5 X_s^2 + B_4 Y_s^2) - (A_6 + B_6)^2 X_s^2 Y_s^2 \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

ist.

Die Mantelstrahlen erzeugen hier als Verzerrungsfigur eine schräg zu den Achsen liegende Ellipse, deren Mittelpunkt um $(A_7 + A_8) \frac{r^2 X_s}{2 L_1^2}$ in der X-Richtung und um $(B_7 + B_8) \frac{r^2 Y_s}{2 L_1^2}$ in der Y-Richtung aus dem Gaußschen Sollpunkt verschoben ist (Fig. 7).

Die Länge der Halbachsen der Ellipse ist

$$\frac{\epsilon_1}{\sqrt{\frac{1}{2}(\alpha_1 + \sqrt{\beta_1^2 + \gamma_1^2})}} \cdot \frac{r}{L_1} \quad \text{und} \quad \frac{\epsilon_1}{\sqrt{\frac{1}{2}(\alpha_1 - \sqrt{\beta_1^2 + \gamma_1^2})}} \cdot \frac{r}{L_1} \quad (46)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= [A_8^2 + \frac{1}{4}(A_7 - A_8)^2] X_s^2 + [B_8^2 + \frac{1}{4}(B_7 - B_8)^2] Y_s^2, \\ \beta_1 &= [A_8^2 - \frac{1}{4}(A_7 - A_8)^2] X_s^2 + [B_8^2 - \frac{1}{4}(B_7 - B_8)^2] Y_s^2, \\ \gamma_1 &= \frac{1}{2} [3 A_8 B_8 - A_7 B_7 + A_7 B_8 + A_8 B_7] X_s Y_s, \\ \epsilon_1 &= \frac{1}{2} [(A_7 - A_8) A_8 X_s^2 + (B_7 - B_8) B_8 Y_s^2]. \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Sie sind um den Winkel τ gegen die Koordinatenrichtungen geneigt, wobei

$$\operatorname{tg} 2\tau = \frac{\gamma_1}{\beta_1} \quad (48)$$

ist.

Fragen wir nach der Verzerrungsfigur, die zu einem coaxialen Strahlbündel vom halben Öffnungswinkel gehört, so erhalten wir eine ähnliche, ein viertel so große Figur (in Fig. 6 gestrichelt dargestellt). Von der Gesamtheit der Strahlen des Elektronenbündels wird auf diese Weise die Fläche ausgefüllt, deren Begrenzung die oben angegebene Ellipse und die an sie vom Gaußschen Sollpunkt aus gelegten Tangenten bilden.

6. Ablenkensystem mit zusammenfallenden Hauptebenen.

Wir wollen an einem einfachen Beispiel zeigen, wie die Ablenkfehler für einen speziellen Fall berechnet werden, und wie deren Vermeidbarkeit untersucht werden kann. Die Ablenkanordnung bestehe aus zwei gleichen magnetischen Ablenkorganen mit *zusammenfallenden Hauptebenen*. Es ist also $\frac{H_{10}}{X_s} = -\frac{H_{110}}{Y_s}$; $\frac{H_{12}}{X_s} = -\frac{H_{112}}{Y_s}$; $z_{H1} = z_{H11} = z_{H12}$; die Koeffizienten B_n sind mit den Koeffizienten A_n identisch. Die Ausdehnung des Feldes sei *klein* gegen die Strahllänge, wir können also $z - z_s = z_H - z_s = -L$ setzen. Das Strahlbündel falle zentrisch in das Ablenk-

feld ein, es interessieren demnach nur die ersten acht Fehlerkoeffizienten. Wir erhalten für die letzteren aus (30) die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} A_{1m} &= \frac{1}{2L^3} (1 + 2L^3 a_3), \\ A_{2m} &= \frac{1}{4L^3} (1 - 4L^3 a_3), \\ A_{3m} &= -\frac{1}{12L^2} - L(a_5 + 2a_3), \\ A_{4m} &= \frac{1}{2L} (3 - 4L^3 a_2), \\ A_{5m} &= \frac{1}{2L} (-1 + 4L^3 a_2 + 2L^3 a_4), \\ A_{6m} &= -\frac{1}{4L} (1 - 8L^3 a_2), \\ A_{7m} &= \frac{1}{2} (3 + L^3 a_1), \\ A_{8m} &= \frac{1}{2} (3 - L^3 a_1), \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

wobei folgende Abkürzungen eingeführt sind:

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \int_{z_0}^{z_g} k H_{12} \frac{dz}{X_s}; & a_2 &= \int_0^{z_g} k H_{12} X \frac{dz}{X_s^2}; & a_3 &= \int_{z_0}^{z_g} k H_{12} X^2 \frac{dz}{X_s^2}; \\ a_4 &= \int_{z_0}^{z_g} (k H_{10})^2 \frac{dz}{X_s^2}; & a_5 &= \int_{z_0}^{z_g} (k H_{10})^2 X \frac{dz}{X_s^3}. \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

Die Verzeichnung ist nach (31) gegeben durch:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= A_1 X_s^3 + (A_2 + A_3) X_s Y_s^2, \\ \Delta y &= A_1 Y_s^3 + (A_2 + A_3) X_s^2 Y_s. \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

Sie ist natürlich in beiden Richtungen gleich, es kommen also nur symmetrische Verzerrungen vor (vgl. z. B. Fig. 41).

Der Maßstabsfehler läßt sich vermeiden, wenn $A_1 = 0$ gemacht wird oder wenn

$$a_3 = \int_{z_0}^{z_g} k H_{12} \cdot X^2 \frac{dz}{X_s^3} = -\frac{1}{2L^3}. \quad (52)$$

Die Koordinatenkrümmung verschwindet, wenn $A_2 + A_3 = 0$ ist, oder

$$a_5 = -3a_3 + \frac{1}{6L^3}. \quad (53)$$

Sollen sowohl Maßstabsfehler als auch Koordinatenkrümmung verschwinden, so muß sein

$$a_5 \equiv \int_{z_0}^{z_s} (k H_{10})^3 X \frac{dz}{X_s^3} = \frac{3}{2 L^3} + \frac{1}{6 L^3} = \frac{5}{3} \cdot \frac{1}{L^3}. \quad (54)$$

Dieser Wert kann bei praktischen Ablenkfeldern nicht erreicht werden. Wir erkennen dies am Beispiel des kurzen *homogenen* Ablenkfeldes von der Länge l . Es ist hier, wenn z von der der Kathode zugewandten Seite des Feldes aus gerechnet wird:

$$\left. \begin{aligned} X &= + \frac{1}{2} (k H_{10}) \cdot z^2, \\ X_s' &= + (k H_{10}) \cdot l, \\ X_s &= k H_{10} \cdot l L, \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

also

$$a_5 = + \frac{1}{2} \int_0^l (k H_0)^3 z^2 \frac{dz}{X_s^3} = \frac{1}{6 L^3}. \quad (56)$$

Der Wert für a_5 der praktisch brauchbaren Ablenkfelder wird nicht wesentlich von diesem Wert abweichen¹⁾. Maßstabsfehler und Koordinatenkrümmung sind also gleichzeitig nicht zu vermeiden.

Für den *astigmatischen Fehler* erhält man aus (33):

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= - [(A_4 X_s^2 + A_5 Y_s^2) \cos \chi + A_6 X_s Y_s \sin \chi] \frac{r}{L}, \\ \Delta y &= - [(A_4 Y_s^2 + A_5 X_s^2) \sin \chi + A_6 X_s Y_s \cos \chi] \frac{r}{L} \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

und aus (44) für die astigmatische Differenz:

$$a = \frac{1}{X_s^2 + Y_s^2} \sqrt{(A_4 - A_5)^2 (X_s^2 - Y_s^2)^2 + 16 A_6^2 X_s^2 Y_s^2} \quad (58)$$

und für die mittlere Bildwölbung:

$$\frac{1}{\varrho_m} = A_4 + A_5, \quad (59)$$

Will man sowohl die astigmatische Differenz als auch die Bildwölbung für jeden beliebigen Ort des Rasters vermeiden, so ist also:

$$A_4 = A_5 = A_6 = 0 \quad (60)$$

zu machen. Dies ist jedoch, wie man aus (49) sofort erkennt, nicht möglich.

¹⁾ Wechselt H_0 längs der Achse sein Vorzeichen, so ergeben sich noch ungünstigere Werte.

Soll *nur* die mittlere Bildwölbung verschwinden (die beiden Bildkrümmungen sind in diesem Falle einander entgegengesetzt gleich), so muß nach (59) sein:

$$A_4 = -A_5 \quad (61)$$

oder nach (44)

$$a_4 = -\frac{1}{L^3}. \quad (62)$$

Da jedoch nach (45) a_4 nur positiv sein kann, läßt sich diese Bedingung nicht erfüllen.

Soll die *astigmatische Differenz* für jeden beliebigen Rasterort verschwinden, so muß nach (58)

$$A_4 - A_5 = 0 \quad \text{und} \quad A_6 = 0 \quad (66)$$

erfüllt sein. Die zweite Bedingung ergibt mit (49)

$$a_2 = +\frac{1}{8L^3}, \quad (67)$$

die erste:

$$a_4 = \frac{2}{L^3} - 4a_2. \quad (68)$$

Sollen beide Bedingungen (66) erfüllt sein, so wird

$$a_4 = \frac{2}{L^3} - \frac{1}{2L^3} = \frac{3}{2L^3}. \quad (69)$$

Wir schätzen wieder a_4 durch das Beispiel des kurzen homogenen Ablenkfeldes von der Länge l ab. Wir finden mit (55):

$$a_4 = \int_0^l (kH_0)^2 \frac{dz}{X^2} = \frac{1}{lL^2}. \quad (70)$$

Da voraussetzungsgemäß l nur ein *kleiner* Bruchteil von L ist, läßt sich auch die Bedingung (69) nicht erfüllen (hier muß $l = \frac{2}{3}L$ sein). Die mittlere Bildwölbung und die astigmatische Differenz sind also bei den betrachteten *sehr kurzen* Spulen über das ganze Raster nicht zu vermeiden.

Die *Koma* ist nach (45):

$$\left. \begin{aligned} \Delta x &= \left[\left(\frac{A_7 + A_8}{2} + \frac{A_7 - A_8}{2} \cos 2\chi \right) X_s + A_8 Y_s \sin 2\chi \right] \frac{r^2}{L^2}, \\ \Delta y &= \left[\left(\frac{A_7 + A_8}{2} + \frac{A_8 - A_7}{2} \cos 2\chi \right) Y_s + A_8 X_s \sin 2\chi \right] \frac{r^2}{L^2}. \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

Sie verschwindet nur für $A_7 = A_8 = 0$. Das gleichzeitige Verschwinden der beiden Fehlerkoeffizienten ist an sich nach (49) nicht möglich. Da jedoch der konstante Anteil $\frac{3}{2}$ in den allermeisten praktischen Fällen völlig belanglos sind, genügt es, $a_1 = 0$ zu machen.

Bei einem magnetischen Ablenkssystem, das aus zwei gleichen, senkrecht zueinander ablenkenden Feldern mit zusammenfallenden Hauptebenen besteht, ist also nur die Koma praktisch zu vermeiden. Bei der Verzeichnung wird man sich mit der Beseitigung der Koordinatenkrümmung bei bleibendem Maßstabsfehler, beim Astigmatismus auf seine Beseitigung längs der Koordinatenachsen beschränken oder ein anderes der jeweiligen Aufgabenstellung angepaßtes Kompromiß eingehen müssen.

7. Zusammenfassung.

Es werden die Fehler zweier senkrecht zueinander ablenkender Ablenkfelder berechnet. Es ergeben sich Verzeichnung, Astigmatismus und Koma. Die Verzeichnung äußert sich als Koordinatenkrümmung (Kissen- bzw. Tonnenfehler) und als Maßstabsfehler. Es tritt sowohl isotroper als auch anisotroper Astigmatismus auf. Die resultierende Verzerrungsfigur ist eine schrägstehende Ellipse. Es entstehen zwei zueinander senkrechte Brennpunkte, die auf zwei Bildwölbungen liegen. Auch die Koma äußert sich durch schrägstehende Ellipsen.

Am Beispiel einer aus zwei gleichen kurzen magnetischen Ablenkfeldern mit zusammenfallenden Hauptebenen bestehenden Anordnung wird die weitergehende Berechnung der Fehler gezeigt und ihre Vermeidbarkeit diskutiert. Weder Verzeichnung noch Astigmatismus und Bildwölbung lassen sich hier vollständig vermeiden.

Berlin, Telefunken-Fernsehlaboratorium, im Mai 1941.

Zur Theorie der Elektronen-Plasmaschwingungen.

Von R. Seeliger.

(Eingegangen am 21. November 1941.)

Es wird gezeigt, wie man durch eine Verbindung der Potentialgleichung und der Bewegungsgleichung entweder mit der Kontinuitätsgleichung für die Elektronenströmung oder mit dem Ansatz für den aus Verschiebungsstrom und Konvektionsstrom bestehenden Gesamtstrom zu der Langmuirschen Schwingungsgleichung der Plasmaelektronen kommt, wie diese beiden Betrachtungsweisen miteinander zusammenhängen, und daß sie vollkommen äquivalent sind.

1. Die Schwingungsgleichung für die Elektronen-Plasmaschwingungen ist von Langmuir und Tonks¹⁾ aus einer elementaren Betrachtung und aus den Maxwell'schen Gleichungen, von Seeliger und Steenbeck²⁾ anschließend an die üblichen Ansätze für Wellen in einem kompressiblen Medium abgeleitet worden; etwas allgemeinere Betrachtungen für ein beliebiges Verlagerungsfeld und eine Reihe von Bemerkungen, die zu einer Veranschaulichung der Sachlage dienen können, finden sich bei Rompe und Steenbeck³⁾, eine Ergänzung der Theorie durch die Mitberücksichtigung des Elektronendruckes bei Seeliger und Steenbeck²⁾ und eine Erweiterung der Ansätze auf ein Ionen-Elektronenensemble bei Thomson⁴⁾. Die Herleitung der Schwingungsgleichung ist damit nun zwar befriedigend begründet, aber es dürfte nicht unnötig sein zu zeigen, wie man am konsequentesten zu dieser Gleichung gelangen kann und wie die verschiedenen Betrachtungsweisen zusammenhängen. Ohne wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit genügt dabei die Betrachtung eines linearen Plasmas, in dem alles nur von einer Koordinate abhängt; vorausgesetzt sei wie in allen oben erwähnten Arbeiten (mit Ausnahme der von Thomson), daß die Ionen praktisch als ruhend betrachtet werden können und nur die Elektronen „beweglich“ sind

Im ungestörten Zustand sollen im Plasma in jeder Volumeneinheit n_0 Elektronen mit ebenso vielen Ionen und ein konstantes homogenes Feld von der Stärke E_0 vorhanden sein (das im speziellen — z. B. in einem

¹⁾ I. Langmuir u. L. Tonks, Phys. Rev. **33**, 195, 1929. — ²⁾ R. Seeliger u. M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **113**, 526, 1939. — ³⁾ R. Rompe u. M. Steenbeck, Ergebn. exakt. Naturwiss. **XVIII**, 297, 1939. — ⁴⁾ J. J. Thomson, Conduction of Electr. through Gases 3 ed., Bd. II, S. 354.

isothermen Plasma in einem hochtemperierten Hohlraum — jedoch auch die Stärke $E_0 = 0$ haben kann). Wenn dieser Gleichgewichtszustand gestört ist, soll die Momentandichte der Elektronen $n(t)$ und ein elektrisches Zusatzfeld $E'(t)$ vorhanden sein, so daß also die zu dem gestörten Zustand gehörende Momentanfeldstärke $E = E_0 + E'$ ist; die Elektronengeschwindigkeit soll dann $v(t)$ sein.

Allgemein gilt zunächst für das Feld die Gradientengleichung

$$\frac{\partial E}{\partial x} = 4\pi e(n - n_0). \quad (G)$$

Die Bewegungsgleichung der Elektronen werde angesetzt in der Form

$$m \frac{dv}{dt} = e \cdot E. \quad (B)$$

Sie gilt nicht allgemein, sondern enthält implizite bereits die (übliche) Beschränkung auf „kleine“ Störungen, die jedoch, wie ausdrücklich bemerkt sei, *nur* hier eingeht und im übrigen überhaupt nicht mehr in Erscheinung tritt. Abgesehen davon, daß der elektrodynamische Kraftanteil $e/c \cdot [v \mathfrak{H}]$ vernachlässigt ist, d. h. daß die Elektronengeschwindigkeit stets genügend klein bleiben muß, setzt die Bewegungsgleichung in dieser Form nämlich voraus, daß die Elektronen sich frei bewegen, d. h. daß ihre Verschiebungsstrecken genügend klein bleiben. Wenn $E_0 = 0$ ist, dürfte die Sachlage unmittelbar klar sein; wenn — wie z. B. in einer positiven Entladungssäule — $E_0 \neq 0$ ist, könnte man eine gewisse Schwierigkeit zunächst darin sehen, daß sich über die durch das Störungsfeld E' bedingte (und in der Theorie der Plasmaschwingungen allein interessierende) Bewegung eine translatorische Bewegung mit einer durch den Feldanteil E_0 bedingten konstanten Beschleunigung lagert. Formal, wenn auch physikalisch wenig befriedigend, könnte man dann noch eine „Reibungskraft“ in die Bewegungsgleichung einführen; einfacher würde man von vornherein den durch E' bedingten (oszillatorischen) Bewegungsvorgang beziehen auf ein Koordinatensystem, das sich mit der Driftgeschwindigkeit der Elektronen relativ zu den ruhenden positiven Ionen bewegt. Aber auf jeden Fall kann im folgenden, ohne hier Wesentliches berührende Spezialisierung, überhaupt $E_0 = 0$ gesetzt werden, wenn man eben im Bereich kleiner Störungen bleibt.

Zu diesen beiden Grundgleichungen erhält man nun noch eine weitere dritte entweder im Rahmen einer „hydrodynamischen“ Betrachtungsweise in Gestalt der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (nv)}{\partial x} = 0 \quad (H)$$

oder im Rahmen einer „elektrischen“ Betrachtungsweise in Gestalt des Ansatzes für den Gesamtstrom J

$$J = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial E}{\partial t} + env. \quad (\text{E})$$

Es stehen also als Grundgleichungen insgesamt zur Verfügung entweder die Gleichungen (B), (G), (H) oder die Gleichungen (B), (G), (E.)

Die Äquivalenz dieser beiden Gleichungssysteme läßt sich sofort erweisen. Da wegen $\text{div } J = 0$ der Gesamtstrom räumlich konstant ist, folgt nämlich aus (E)

$$\frac{1}{4\pi} \frac{\partial^2 E}{\partial t \cdot \partial x} + e \frac{\partial (nv)}{\partial x} = 0$$

und andererseits ergibt sich aus (G)

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t \cdot \partial x} = 4\pi e \frac{\partial n}{\partial t},$$

und die Kombination dieser beiden Gleichungen liefert unmittelbar die Gleichung (H). Nebenbei bemerkt ist hier J nicht nur räumlich, sondern auch zeitlich konstant, weil das Zusatzfeld E' das elektrostatische Feld von Ladungen sein soll und deshalb $\text{rot } E' = 0$ ist; es wird davon später bei der Integration der Schwingungsgleichung noch Gebrauch gemacht werden.

2. Aus beiden Gleichungssystemen (B), (G), (H) oder (B), (G), (E) erhält man ohne weiteres für v die „Schwingungsgleichung“

$$\frac{d^2 v}{dt^2} + \frac{4\pi e^2 n_0}{m} v = \frac{4\pi e}{m} J.$$

(B), (G), (H)-System: Aus (G) und (H) folgt durch Elimination von $\partial n / \partial t$

$$\frac{1}{4\pi e} \frac{\partial^2 E}{\partial t \cdot \partial x} + \frac{\partial (nv)}{\partial x} = 0$$

oder einmal integriert:

$$\frac{1}{4\pi e} \frac{\partial E}{\partial t} + nv = C.$$

Die Bedeutung der Integrationskonstante C läßt sich zwar, wie aus dem Folgenden leicht zu ersehen ist, auch konsequent im Rahmen der hydrodynamischen Betrachtungsweise angeben; aber um unnötige Weitläufigkeit zu vermeiden, sei dafür sogleich aus (E) der Wert J/e eingeführt. Wenn man (G) in der Form schreibt

$$\frac{1}{4\pi e} v \frac{\partial E}{\partial x} = vn - vn_0$$

und die beiden letzten Gleichungen addiert, erhält man

$$\frac{1}{4\pi e} \left(\frac{\partial E}{\partial t} + v \frac{\partial E}{\partial x} \right) = \frac{1}{4\pi e} \cdot \frac{dE}{dt} = \frac{J}{e} - v n_0.$$

Andererseits ergibt sich aus (B)

$$\frac{dE}{dt} = \frac{m}{e} \frac{d^2 v}{dt^2},$$

woraus dann in Verbindung mit der vorhergehenden Gleichung die angegebene Schwingungsgleichung für v entsteht.

(B), (G), (E)-System: Die Elimination von n aus (G) und (E) gibt

$$\begin{aligned} \frac{J}{e} &= \frac{1}{4\pi e} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{1}{4\pi e} v \frac{\partial E}{\partial x} + v \cdot n_0 \\ &= \frac{1}{4\pi e} \cdot \frac{dE}{dt} + v \cdot n_0, \end{aligned}$$

woraus dann wieder wie oben in Verbindung mit (B) die Schwingungsgleichung folgt.

3. Führt man zur Abkürzung ein $\nu = \sqrt{\frac{4\pi e^3 n_0}{m}}$, so lautet die Schwingungsgleichung

$$\frac{d^2 v}{dt^2} + \nu^2 v = J \frac{\nu^2}{v n_0}.$$

Ihr allgemeines Integral ist

$$v = a \cos \nu t + b \sin \nu t + \frac{J}{e n_0}$$

und es handelt sich nun also nur noch um die Bestimmung der Integrationskonstanten a und b . Wie aus der Formel hervorgeht, finden Schwingungen statt mit der (Langmuir-)Frequenz ν , und zwar überlagert über eine gleichförmige Translationsgeschwindigkeit $v_0 = J/en_0$, die offenbar die im ungestörten Zustand bereits vorhandene ist. Legen wir den Anfangspunkt der Zeit in einen ungestörten Zustand, so muß für $t = 0$ die Zusatzfeldstärke $E' = 0$, d. h. $E = E_0 + E' = E_0$, und also nach Gleichung (B) $\frac{dv}{dt} = \frac{e}{m} E_0$ sein; dies gibt $b = \frac{e}{m\nu} E_0$. Die andere Konstante a kann dadurch bestimmt werden, daß man für $t = 0$ die Geschwindigkeit $v = V$ vorgibt; dies liefert $a = V - J/en_0 = V - v_0$. Es wird also

$$v = \frac{e}{m\nu} E_0 \sin \nu t + (V - v_0) \cos \nu t + v_0.$$

Für ein im ungestörten Zustand feldfreies und stromfreies Plasma (z. B. der eingangs erwähnten thermischen Art) ist einfach zu setzen $E_0 = 0$ und $J/en_0 = v_0 = 0$ und man erhält

$$v = V \cdot \cos vt.$$

Die Geschwindigkeit V , mit der die Elektronen jeweils durch den ungestörten Plasmazustand hindurchpendeln, ist ihrerseits bestimmt zu denken z. B. aus der Intensität, mit der die Schwingungen angeregt worden sind. Dabei ist nun natürlich darauf zu achten, daß die Voraussetzung „kleiner“ Schwingungen in dem anfangs festgelegten Sinn erfüllt ist.

4. Zum Schluß sei noch kurz eingegangen auf eine Mitteilung von Schumann¹⁾ über die Abbremsung von Elektronen in Plasmen, weil es sich dabei um die Diskussion der Lösung einer Gleichung handelt, die formal mit der Plasmaschwingungsgleichung übereinstimmt. Das von Schumann behandelte Problem ist, wie sich Elektronen unter Berücksichtigung ihres elektrostatischen Eigenfeldes bewegen, die in eine festliegende, homogene positive Ionenraumladung hineingeschossen werden. Daß hierbei ebenfalls die „Langmuir-Frequenz“ $\left(\frac{4\pi e^2 p}{m}\right)^{1/2}$ (p = Ionendichte) erscheint, kommt lediglich wiederum daher, daß das Feld einer ebenen, seitlich unendlich ausgedehnten Raumladungsschicht unabhängig von der Entfernung des Aufpunktes von der Schicht ist und die Stärke $2\pi\rho d$ hat, wo d die Dicke der Schicht und ρ die Raumladungsdichte in ihr ist; diese Frequenz kann natürlich beliebig groß werden und dementsprechend die „Bremszeit“ = Dauer einer Halbschwingung beliebig klein, wenn man p beliebig groß macht. Aber im übrigen haben die Überlegungen von Schumann nichts zu tun mit der Plasmaschwingungsgleichung und insbesondere nichts mit der bekanntlich noch nicht befriedigend gelösten Frage²⁾ nach der Relaxationszeit, der Einstellung der Maxwell-Verteilung in einem in ein Plasma hineingeschossenen Elektronenstrahl usw. Am deutlichsten erkennt man die Sachlage für den Fall, daß das Eigenfeld der Elektronen vernachlässigt werden kann (d. h. wenn man in der Bezeichnungsweise von Schumann $i = 0$ setzt). Dann bewegen sich einfach die Elektronen durch den von der positiven Ionenraumladung herrührenden Potentialnapf und können dabei auch mit der angegebenen Frequenz hin und her pendeln; wie steil und wie tief dieser Napf ist, hängt nur ab von der Dichte und Verteilung der Raumladung. Zu bemerken ist vielleicht noch, daß in einem „Plasma“

¹⁾ W. O. Schumann, Naturwissensch. 29, 389, 1941. — ²⁾ R. Rompe u. M. Steenbeck, l. c., S. 273.

nach der heute wohl allgemein angenommenen Bezeichnungsweise praktisch ebenso viele negative wie positive Ladungsträger vorhanden sind und dementsprechend Raumladungsfelder von der von Schumann in Rechnung gesetzten Intensität in einem derartigen Plasma nicht vorkommen können; das Schumannsche unipolare „Plasma“ ist eben ein ganz anderes Gebilde, als jene quasineutralen Plasmen, und könnte (nach Mitteilung von Herrn Schumann) nur in deren Randzonen vielleicht realisiert sein.

Im Zusammenhang mit den vorhergehenden Ausführungen ist nun aber unmittelbar von Interesse, daß auch die Laufzeittheorie von Elektronenströmen ganz analog wie die Theorie der Schwingungsgleichung nach dem Schema der hydrodynamischen oder nach dem der elektrischen Betrachtungsweise entwickelt werden kann. Das erstere findet sich z. B. in einer Arbeit von Benham¹⁾, das letztere in den Arbeiten von Müller²⁾, wo sich seine Überlegenheit für rechnerische Zwecke deutlich zeigt. Da insbesondere durch die Untersuchungen Müllers die einschlägigen Probleme bereits in sehr eleganter und vollständiger Weise als formal erledigt gelten können, dürfte es sich erübrigen, hier im einzelnen — und nur noch mehr didaktische Fragen berührend — darauf einzugehen.

¹⁾ W. E. Benham, *Phil. Mag.* **5**, 641, 1928. — ²⁾ J. Müller, *Hochfrequenztechn. u. Elektroakust.* **41**, 156, 1933; **46**, 145, 1935; vgl. dazu auch W. O. Schumann, *Ann. d. Phys.* **15**, 843, 1932.

Zur Theorie der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen.

Teil I. Anschauliche Betrachtungen.

Von Kurt Artmann in Hamburg.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Oktober 1941.)

In der vollständigen, die Teile I bis IV umfassenden Arbeit wird anschließend an wellenoptische Gedankengänge eine Theorie der von Frisch und Stern beobachteten anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen (Dellen) entwickelt. Hiernach tritt bei einigen Stellungen des einfallenden Atomstrahles zum Kristall eine anomale Anreicherung von Atomen innerhalb des Bereichs der zwischen Atomstrahl und Kristallgitter wirkenden van der Waalsschen Kräfte ein, deren Potentialverlauf zunächst stufenförmig gewählt wird. Diese Anreicherung wird dadurch verursacht, daß bei diesen Stellungen gewisse fortgesetzt totalreflektierte Materiewellen innerhalb der die van der Waalsschen Kräfte beherrschenden Potentialschicht miteinander in Phase stehen (Resonanz). Über die wellenmechanische Theorie der Dellen von Lennard Jones hinaus erlaubt die hier eingeschlagene optische Methode, wie in Teil I gezeigt wird, nicht nur einen tieferen Einblick in die ziemlich komplizierten Verhältnisse bei dieser anomalen Reflexion, sondern auch die Berechnung der van der Waalsschen Attraktionskräfte und eine Abschätzung der Inhomogenitäten der Kristalloberfläche. Ferner werden in den Teilen II bis IV dieser Arbeit mittels dieser optischen Gedankengänge folgende weitere Probleme behandelt: 1. Berechnung der Dellengestalt (Tiefe und Breite der Dellen), 2. Berücksichtigung des Energieaustausches zwischen Gitter und Atomstrahl, 3. Bestimmung der Frequenz der Kristallgitterschwingungen, 4. Diskussion der bei optischen Gittern auftretenden Intensitätsanomalien. — Um eine möglichst anschauliche Darstellung der wesentlichen Sachverhalte zu gewinnen, wird im vorliegenden Teil I zunächst nach Erörterung der experimentellen Ergebnisse (Abschnitt 1) das Gebiet der van der Waalsschen Kräfte durch eine Schicht konstanten Potentials ersetzt (Abschnitt 2). Das Studium der so entstehenden Reflexions- und Beugungsprozesse (Abschnitt 3 und 4) erlaubt es, die Dellen als einen Vorgang der Intensitätsanreicherung, verursacht durch Totalreflexion des gebeugten Strahles erster Ordnung innerhalb der Schicht zu erklären (Abschnitt 5). Dabei ergeben sich Aussagen über die Adsorptionsenergie, Brechungsexponent und Dicke der Schicht der van der Waalsschen Kräfte und die untere Grenze der Ausdehnung homogener Stücke der Kristalloberfläche (Abschnitt 6). Die mangelnde Monochromasie der Sternschen Atomstrahlen bedingt, daß die Dellen in Übereinstimmung mit der Erfahrung bei bestimmten Einfallswinkeln maximale Tiefe besitzen (Abschnitt 7). Wegen des Quantitativen vgl. die Zusammenfassung (Abschnitt 8).

1. Experimentelle und theoretische Grundlagen.

Den Anlaß zu der folgenden Untersuchung gaben die von Frisch und Stern angestellten Versuche über die Beugung und Reflexion von Atomstrahlen (He) an einer Kristalloberfläche (LiF). Atomstrahlen sind

als freie, ungeladene Atome zu betrachten, die von einer Strahlenquelle (Ofen) kommend, auf Grund ihrer thermischen Geschwindigkeit einen Raum so hohen Vakuums durchheilen, daß ihre mittlere freie Weglänge groß gegen die Lineardimensionen dieses Raumes ist. Diese Atome haben selbstverständlich zunächst keine einheitliche Geschwindigkeit. Bei den Versuchen, deren Ergebnisse später in Fig. 2 angegeben werden, betrug die mittlere Geschwindigkeit $v = 1,8 \cdot 10^5$ cm/sec, und es waren Abweichungen bis zu 10% nach jeder Seite zu berücksichtigen.

Stellt man sich der Einfachheit halber die atomistischen Bausteine des LiF-Kristalls, positive Li- und negative F-Ionen, als starre Kugeln vor und sieht zunächst von der Eigenbewegung dieser Gitterionen ab, so macht man sich von der Kristalloberfläche dadurch ein anschauliches Bild, daß man auf jedes schwarze Feld eines ausgedehnten Schachbrettes eine kleine Li-Kugel, und auf jedes weiße Feld desselben Schachbrettes eine etwas größere F-Kugel mit ihren Mittelpunkten fest aufsetzt. Der Mittelpunktsabstand einer Li-Kugel von der benachbarten F-Kugel beträgt hierbei $d = 2,02 \cdot 10^{-8}$ cm; der Zwischenraum zwischen zwei benachbarten Kugeln etwa $d/15$.

Das auffallende He-Atom stelle man sich ebenfalls als starre Kugel vor, deren Radius gut doppelt so groß ist wie die Radien dieser Ionenkugeln. Die He-Kugel kann die Kristalloberfläche nicht durchdringen, sondern wird von ihr vollkommen elastisch reflektiert. Der Schwerpunkt (Mittelpunkt) des auftreffenden He-Atoms kommt also unter die Einwirkung einer rücktreibenden Kraft, wenn die He-Kugel eine der Ionenkugeln berührt. Dann befindet sich der Mittelpunkt der He-Kugel an einem Punkte derjenigen Fläche, die dieser Mittelpunkt beim Abrollen der He-Kugel auf den Ionenkugeln beschreiben würde. Diese Rollfläche besteht abwechselnd aus größeren und kleineren Kugelkuppen, besitzt also lauter nach unten gerichtete Ecken. Sie ist maßgebend für die Reflexion des He-Atoms am Kristall und wird deshalb nach einer sogleich zu besprechenden, kleinen Modifikation im folgenden als Kristalloberfläche bezeichnet. Da zwei Sorten von Kugelkuppen vorliegen, so ist diese Fläche nicht doppeltperiodisch mit der Periode d , sondern mit der Periode $a = d \cdot \sqrt{2} = 2,84 \cdot 10^{-8}$ cm. Dies erkennt man, wenn man die Begrenzung der einzelnen Periodenquadrate nicht parallel zu den Kanten, sondern parallel zu den Diagonalen des Schachbrettes wählt. Daher ist $a = 2,84 \cdot 10^{-8}$ cm als Gitterkonstante des von den Li- und F-Ionen gebildeten Kreuzgitters zu setzen. Bei allen Betrachtungen wählt man die Diagonalen des Schachbrettes als x - und y -Achse eines räum-

lichen cartesischen Koordinatensystems, während die z -Achse senkrecht auf der Gitterebene steht.

Man muß jedoch die Tatsache in Rechnung stellen, daß das He-Atom sich beim Auftreffen auf die Ionenkugeln schwach elastisch deformiert. Daher hat man unter Kristalloberfläche die Gesamtheit derjenigen Punkte zu verstehen, bis zu denen die Mittelpunkte dieser schwach deformierbaren He-Kugeln vordringen können. Diese neue Fläche ist eine sanft gewellte ohne Ecken und kommt der cosinus-Form sehr nahe, so daß bei den folgenden Untersuchungen die rechnerisch am einfachsten zu behandelnde doppelt-periodisch gewellte Fläche

$$z = A \left\{ \cos \frac{2\pi}{a} x + \cos \frac{2\pi}{a} y \right\}; \quad (A \ll a) \quad (1, 101)$$

zugrunde gelegt wird. Ihre Furchentiefe beträgt ersichtlich $4 \cdot A$. Zeichnet man sich auf Grund der oben angegebenen Daten für die Radien und Abstände der einzelnen Kugeln die Fläche (1, 101) auf, so erkennt man, daß für He-Strahlen und LiF-Gitter $A = a/(20 \cdot \pi) = 4,5 \cdot 10^{-10}$ cm zu setzen ist.

Nach der de Broglieschen Theorie kann man jedem bewegten Teilchen der Masse m und der Geschwindigkeit v eine Welle gleicher Fortschreitungsrichtung mit der Wellenlänge $\lambda = h/(m \cdot v)$ zuordnen. Da eine ebene Welle durch ihren Wellenvektor \vec{k} charakterisiert ist, dessen Richtung die Fortschreitungsrichtung der Welle und dessen Absolutbetrag $|\vec{k}| = k = 2\pi/\lambda$ ist, so beträgt der Linearimpuls \vec{p} des Teilchens

$$\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}. \quad (1, 102)$$

Demnach kann die Reflexion der auf den Kristall auffallenden Atome als Reflexion einer Welle der Wellenlänge λ an einem Kreuzgitter mit der Gitterkonstanten a aufgefaßt werden. Da $v = 1,8 \cdot 10^5$ cm/sec war, so wird nach (1, 102): $\lambda = 0,57 \cdot 10^{-8}$ cm $= a/5$.

Wie aus der Optik bekannt ist, beugt bei einer solchen Reflexion das Kreuzgitter in einer Entfernung groß gegen seine Dimensionen nur Intensität ab in Richtungen, deren Komponenten $\cos \alpha_m$, $\cos \beta_n$ mit den Komponenten $\cos \alpha_0$, $\cos \beta_0$ der Einfallrichtung verknüpft sind durch die Beziehungen

$$\cos \alpha_m - \cos \alpha_0 = m \cdot \frac{\lambda}{a}; \quad \cos \beta_n - \cos \beta_0 = n \cdot \frac{\lambda}{a} \quad (1, 103)$$

mit ganzzahligem m, n . Eine nicht monochromatisch einfallende Welle, wie sie bei Atomstrahlen vorliegt, wird daher vom Kristall spektral zerlegt.

Frisch und Stern ließen bei festem Einfallswinkel ζ gegen die Kristalloberfläche Parallelstrahlen von He-Atomen auf den LiF-Kristall fallen und drehten diesen dann in seiner Ebene um den Winkel φ . Sie beobachteten nun neben den abgebeugten Strahlen vor allem die Intensität des regulär

reflektierten Strahles der Ordnung $(0, 0)$ bei festem Einfallswinkel ζ des Strahles als Funktion des Drehwinkels φ , wobei in der Nullage $\varphi = 0$ die im Kristall verankerte y -Achse in der Einfallsebene lag (Fig. 1). Deshalb bestehen zwischen den Komponenten k_x , k_y , k_z des Vektors $\mathbf{k}^{(e)}$ der einfallenden Welle und diesen Winkeln die Relationen

$$\left. \begin{aligned} k_x &= k \cdot \cos \zeta \cdot \sin \varphi, \\ k_y &= k \cdot \cos \zeta \cdot \cos \varphi, \\ k_z &= -k \cdot \sin \zeta. \end{aligned} \right\} (1, 104)$$

Die von Frisch und Stern beobachtete Intensitätsverteilung als Funktion von φ ist in Fig. 2 für verschiedene Einfallswinkel ζ dargestellt¹⁾. Das Charakteristische an diesem

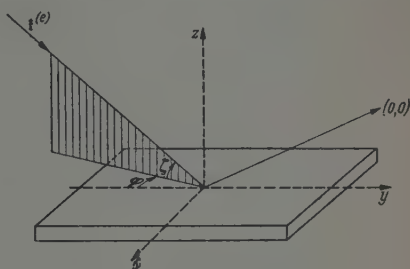


Fig. 1. Versuchsanordnung, Schema.

Intensitätsverlauf sind die Einsattelungen (Dellen) für gewisse Werte von φ . Es soll an dieser Stelle schon hervorgehoben werden, daß die mangelnde Monochromasie der einfallenden Welle auf die Dellenform wesentlichen Einfluß hat, und daß die Theorie in Übereinstimmung mit den Sternschen Experimenten für die erste (nahe dem Nullpunkt gelegene) Delle minimale Breite und maximale Tiefe für $\zeta = 0^\circ$, und für die zweite Delle bei $\zeta = 13^\circ$ liefert. Der sich hierauf beziehende Abschnitt 7 könnte direkt im Anschluß an Abschnitt 1 besprochen werden. Er wird wegen des Zusammenhanges mit Abschnitt 6 erst später gebracht.

Auf Grund weitergehender Versuche, bei denen der auf den Kristall auffallende Strahl durch Beugung an einem zweiten Kristall monochromatisiert war, fanden Frisch und Stern, daß zwischen den Wellenvektorkomponenten k_x , k_y , k_z derjenigen einfallenden Wellen, die weniger gut vom Kristall in die reguläre Reflexionsrichtung reflektiert werden und somit Anlaß zu einer Delle im Intensitätsverlauf des regulär reflektierten Strahles geben, eine Gesetzmäßigkeit der Gestalt $F(k_x, k_z) = 0$, in der k_y nicht enthalten ist, besteht²⁾. Lennard-Jones erkannte, daß diese empirisch gefundene, und von Frisch und Stern graphisch dargestellte Gesetzmäßigkeit³⁾ die einfache Gestalt

$$k_z^2 - \frac{4\pi}{a} k_x = 0 \quad (1, 105)$$

¹⁾ Fig. 2 ist entnommen aus R. Frisch u. O. Stern, ZS. f. Phys. **84**, 437, 438. — ²⁾ R. Frisch u. O. Stern, ebenda **84**, 443. — ³⁾ R. Frisch, ebenda **84**, 445.

für die erste, näher am Nullpunkt gelegene Delle, und

$$k_z^2 - \frac{4\pi}{a} k_x = -1,25 \cdot \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \quad (1,106)$$

für die zweite Delle hat ¹⁾. Der Ort der beiden hierzu symmetrisch liegenden Dellen (φ durch $-\varphi$ ersetzt) ist analog

$$k_z^2 + \frac{4\pi}{a} k_x = 0, \quad (1,107)$$

$$k_z^2 + \frac{4\pi}{a} k_x = -1,25 \cdot \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \quad (1,108)$$

Lennard-Jones war auch der erste, der die Sternschen Dellen als Wirkung der van der Waalsschen Kräfte erkannt und theoretisch behandelt hat. Seine Betrachtungen sind wegen der sehr allgemein gehaltenen Annahmen nicht sehr anschaulich und liefern vor allem keine konkreten Formeln für die Intensitätsverteilung in der Nähe der Dellen (vgl. Abschnitt 3 a, α des später erscheinenden Teiles II dieser Arbeit). Deshalb ist

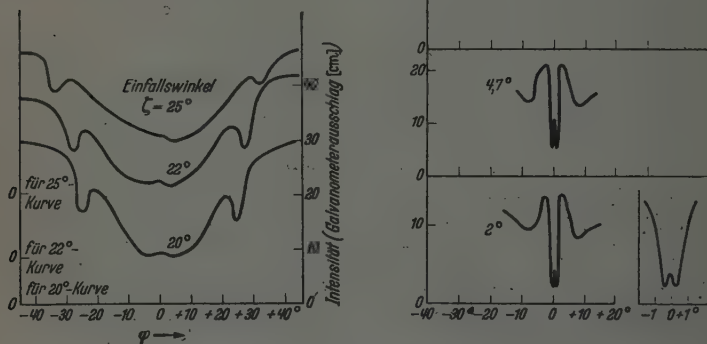


Fig. 2. Versuchsergebnisse.

das Problem der Intensitätsverteilung hier erneut aufgegriffen worden. Wie in den Abschnitten 2, 3, 5 gezeigt wird, lassen sich nach passenden

¹⁾ J. E. Lennard-Jones, Nature **137**, 1969; A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. London (A) **156**, 37.

Vereinfachungen des Problems die Gedankengänge von Lennard-Jones durch rein optische ersetzen, die die Sternschen Dellen auf anschauliche Art verständlich machen, und die außerdem die Berechnung der Intensitätsverteilung in der Nähe der Dellen, also die Breite und Tiefe der Dellen, ermöglichen.

Nicht nur im vorstehenden wellenmechanischen Fall, sondern auch bei Lichtbeugung an Metallgittern sind Reflexionsanomalien von Wood¹⁾ und Strong²⁾ beobachtet und von Fano³⁾ diskutiert worden. Diese Anomalien sind indessen wesentlich durch die Polarisations-eigenschaften des Lichtes bedingt und stehen, wie in dem später erscheinenden Teil II dieser Arbeit gezeigt werden wird, mit den Sternschen Dellen nicht in direktem Zusammenhang.

2. Analogie zwischen wellenmechanischem und wellenoptischem Fall.

Um das Problem auf die Wellenoptik zurückzuführen, müssen die auf das He-Atom wirkenden Kräfte näher untersucht werden: In einer Entfernung vom Kristall groß gegen die Gitterkonstante a ist das Teilchen kräftefrei. Es bewegt sich geradlinig in Richtung auf den Kristall. Kommt es jedoch in eine Entfernung $\sim a$ an die Kristalloberfläche (1, 101) heran, so gerät es zunächst unter den Einfluß einer van der Waalsschen Attraktionskraft, die in Richtung der negativen z -Achse wirkt und eine Krümmung seiner Bahn zum Lote verursacht (Fig. 4, ausgezogen gezeichnet). Bei weiterer Annäherung an die Kristalloberfläche (1, 101) wird das Teilchen von dieser stark abgestoßen. Daher wird das Potential der auf das Teilchen wirkenden Kräfte durch die in Fig. 3 ausgezogen gezeichnete Funktion $U(z)$ dargestellt.

Idealisiert man diesen Potentialverlauf durch das gestrichelt gezeichnete Potentialloch, so bedeutet der unendlich steile Anstieg an der Kristalloberfläche (1, 101), daß man sich die abstoßende Kraft auf diese konzentriert denkt und daß das Teilchen von ihr vollkommen elastisch, also ohne Energieverlust reflektiert wird. Deshalb ist auch die Reflexion der zum Teilchen gehörigen Welle eine vollkommene. Stellt man sich die einfallende Welle als Lichtwelle vor, so wirkt die Oberfläche (1, 101) wie ein vollkommen reflektierender, gewellter Spiegel, d. h. wie ein Spiegel, dessen Material die elektrische Leitfähigkeit $\sigma = \infty$ hat. Deshalb wird von nun an *die Fläche (1, 101) als gewellte Spiegelfläche bezeichnet*. Innerhalb des Gebietes

¹⁾ R. W. Wood, Phys. Rev. **48**, 928, 1935. — ²⁾ J. Strong, ebenda **49**, 293, 1936. — ³⁾ U. Fano, Ann. d. Phys. (5) **32**, 393.

$A \{ \cos(2\pi x/a) + \cos(2\pi y/a) \} < z < H$ wird das Potential konstant gesetzt $U(z) = U_0 < 0$. Dies bedeutet, daß man sich hier die abstoßende Kraft der Fläche (1, 101) und die van der Waalssche Attraktionskraft als gegenseitig aufhebend denkt, so daß hier die Bahn des Teilchens geradlinig ist. Der Potentialsprung an der Stelle $z = H$ bedeutet, daß man sich im übrigen die van der Waalssche Attraktionskraft auf ein sehr kleines

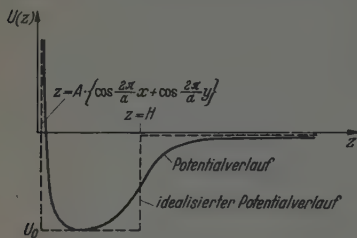


Fig. 3. Potentialverlauf.

Gebiet an der Stelle $z = H$ konzentriert denkt. Dies bewirkt, daß die geradlinige Bahn des ankommenden Teilchens an der Ebene $z = H$ einen Knick zum Lot erfährt (Fig. 4, gestrichelt gezeichnet), während sie vorher stetig gekrümmt war. Da nach (1, 102) somit auch der Wellenvektor der zum Teilchen gehörigen de Broglie-Welle an der Ebene

$z = H$ eine Brechung zum Lot erfährt, so tritt die Welle an der Ebene $z = H$ in ein Medium mit größerem Brechungsexponenten ein und wird hier, wie oben beschrieben, an der gewellten Spiegelfläche vollkommen reflektiert. Von nun ab wird die Ebene $z = H$ als ebene Trennfläche bezeichnet.

Spielt sich, etwa bei Zugrundelegung von Lichtwellen, für $z > H$ (Bereich I) der Wellenvorgang in Luft ab, so hat man für $z < H$ (Bereich II) ein Medium mit dem konstanten Brechungsexponenten $n > 1$ anzunehmen, in welchem die Wellen an der gewellten Spiegelfläche vollkommen reflektiert werden. Ist die de Broglie-Wellenlänge in I

$$\lambda_I = 2\pi/k, \quad (1, 201)$$

so ist sie in II

$$\lambda_{II} = 2\pi/g. \quad (1, 202)$$

Der Brechungsexponent ist $n = \lambda_I/\lambda_{II} = g/k > 1$. Fig. 4 zeigt den Schnitt in der (x, z) -Ebene durch das Kristallmodell. Dies ist das einfachste Modell, an dem man sich alle wesentlichen Vorgänge klar machen kann.

Es wird später insofern vervollkommen werden, als man 1. einen stetigen Übergang des Brechungsexponenten zugrunde legt (im später erscheinenden Teil III) und 2. die Bewegung der Gitterionen gegeneinander und den damit verbundenen Energieaustausch zwischen Gitter und Teilchen in Rechnung stellt (im später erscheinenden Teil IV). Die Berücksichtigung

des Energieaustauschs, die bei Lennard-Jones nicht geschieht, dient dazu, die theoretische Tiefe der Dellen in Einklang mit dem Experiment zu bringen. Die wesentliche Vereinfachung gegenüber der Rechnung von Lennard-Jones besteht in der Annahme des unendlich steilen Potentialanstiegs an der Fläche (1, 101), während Lennard-Jones den allgemeinen Fall eines kontinuierlichen Potentialanstiegs behandelt. Diese Spezialisierung, die die rechnerische Durchführung sehr erleichtert, darf gemacht werden, weil in Wahrheit beim Aufprall der He-Atome auf die Gitterionen doch ein sehr schneller Anstieg vorliegt.

Die Versuche von Frisch und Stern finden ihr optisches Analogon in einem Experiment, bei dem in Luft Licht unter einem bestimmten

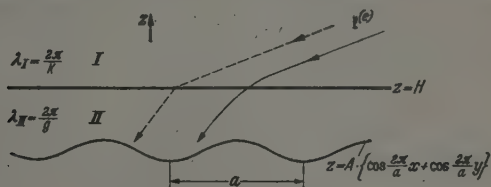


Fig. 4. Einfachstes Kristallmodell.

Einfallswinkel ζ auf ein vollkommen reflektierendes Kreuzgitter fällt, das mit einer Schicht in der Dicke $\sim a$ eines Stoffes von größerem Brechungs-exponenten (Glas, Zaponlack) überdeckt ist. Man hat dann bei festem Winkel ζ des einfallenden Strahles gegen die Gitterebene die Intensität des regulär reflektierten Strahles als Funktion des Drehwinkels φ zu messen. Man kann sich das Wesentliche des Vorgangs übrigens an einem Strichgitter klarmachen, das von einer entsprechenden Schicht bedeckt ist; und es bestünde grundsätzlich die Möglichkeit, das optische Analogon experimentell zu realisieren. Wie das einfallende Licht polarisiert sein muß, damit völlige Übereinstimmung zwischen wellenoptischem und wellenmechanischem Fall herrscht, kann erst zum Schluß des sich auf Rechnungen stützenden Abschnitts 4 gesagt werden.

3. Reflexion am Gitter.

a) *Kreuzgitter ohne Schicht.* Zum Verständnis der Wellenvorgänge in unserem Kristallmodell ist es notwendig, zunächst einen gedanklich einfacheren Vorgang näher zu studieren, nämlich die Reflexion einer ebenen Welle an einer gewellten Spiegelfläche ohne darüberliegender Schicht, oder korpuskular die Reflexion von Atomstrahlen an einem Kristall, wenn

die van der Waalsschen Attraktionskräfte unberücksichtigt bleiben. Da die Atomstrahlen in einer Entfernung groß gegen die Dimensionen des Kristalls nur in die diskreten Fraunhoferschen Beugungsrichtungen (1, 103) reflektiert werden, und da die Bewegung eines Teilchens nach Verlassen des Gitters ohne darüberliegender Schicht kräftefrei und daher geradlinig ist, so muß es schon unmittelbar am Gitter in eine dieser diskreten Fraunhoferschen Beugungsrichtungen reflektiert werden. Wegen (1, 102) besteht daher die zum reflektierten Teilchen gehörige Reflexionswelle in unmittelbarer Nähe der gewellten Spiegelfläche aus einzelnen ebenen Wellen, die nur in die diskreten Fraunhoferschen Beugungsrichtungen (1, 103) gehen.

Hierbei sind auch formal diejenigen imaginären Richtungen mitgezählt, deren Indizes $|m|$, $|n|$ so groß sind, daß der zugehörige $\cos \alpha_m$ bzw. $\cos \beta_n$ absolut größer als 1 ausfällt. Ihnen entspricht eine parallel der Gitterebene verlaufende, in z -Richtung exponentiell rasch abklingende inhomogene Welle. Diese inhomogenen Wellen sind zwar wellenmechanisch notwendig zur Beschreibung des Reflexionsvorgangs in unmittelbarer Nähe des Gitters. Vom korpuskularen Standpunkte können sie jedoch keine Materie transportieren, wenn — wie hier stets vorausgesetzt wird — das Gitter unendlich ausgedehnt ist. Um Fallunterscheidungen zu vermeiden, werden die inhomogenen Wellen stillschweigend mit zu den ebenen Wellen gerechnet.

Zur Berechnung der Wellenvektoren der am Gitter entstehenden ebenen Reflexionswellen multipliziert man die beiden Gleichungen (1, 103) mit $k = 2\pi/\lambda$ und erhält dann etwa für die erste Gleichung $k \cdot \cos \alpha_m - k \cdot \cos \alpha_0 = m \cdot 2\pi/a$. Da $k \cdot \cos \alpha_0$ bzw. $k \cdot \cos \alpha_m$ die x -Komponente des Wellenvektors der einfallenden bzw. der reflektierten Welle ist und Entsprechendes für die y -Komponente gilt, so

werden die x - und y -Komponenten des Wellenvektors einer einfallenden Welle bei Reflexion an einer gewellten Spiegelfläche ohne darüberliegender Schicht nur um ganzzahlige Vielfache von $2\pi/a$ geändert. (1, 301)

b) *Kreuzgitter mit Schicht.* Nach diesen Vorbereitungen gehen wir zum eigentlichen Problem, der Untersuchung der Wellenvorgänge in unserem durch Fig. 4 dargestellten Kristallmodell über: Im Bereich I sei der Wellenvektor der einfallenden Welle $\mathbf{k}^{(e)} = (k_x, k_y, k_z)$, wobei

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2 \quad (k_z < 0). \quad (1, 302)$$

Trifft die einfallende ebene Welle, deren Amplitude ohne Beschränkung der Allgemeinheit $= 1$ gesetzt werden darf, auf die ebene Trennfläche der beiden Medien auf, so wird sie nach dem Reflexionsgesetz der Optik teils ins erste Medium zurückreflektiert, teils tritt sie gebrochen ins zweite Medium ein. Da die Kraft, die an der ebenen Trennfläche auf das Teilchen wirkte, senkrecht auf dieser Fläche stand, können die Impulse parallel der ebenen Trennfläche keine Änderung erfahren. Deshalb sind auch die

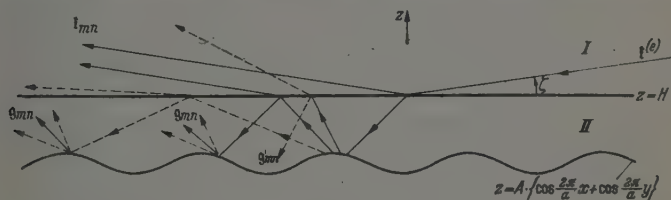


Fig. 5. Entstehung der verschiedenen Wellenzüge.

x - und y -Komponenten des Wellenvektors der gebrochenen Einfallswelle wieder k_x, k_y . Die z -Komponente ihres Wellenvektors berechnet sich aus der Forderung, daß die Quadratsumme aller drei Komponenten $= g^2 = (2\pi/\lambda_{II})^2$ sein soll unter Beachtung von (1, 302) zu:

$$-(g^2 - k^2 + k_z^2)^{1/2}.$$

Diese gebrochene ebene Welle im Medium II wird nach (1, 301) von der gewellten Spiegelfläche nur in die diskreten Fraunhoferschen Beugungsrichtungen reflektiert. Da die x - und y -Komponenten ihres Wellenvektors k_x, k_y waren, so sind die x - und y -Komponenten der Wellenvektoren g_{mn} der an der gewellten Spiegelfläche entstehenden ebenen Reflexionswellen nach (1, 301): $k_x + (2\pi/a) \cdot m$, $k_y + (2\pi/a) \cdot n$ mit ganzzahligem m, n . Die z -Komponente g_{mn} von g_{mn} ergibt sich wiederum aus der Forderung, daß die Quadratsumme aller drei Komponenten von g_{mn} gleich g^2 sein soll unter Beachtung von (1, 302) zu

$$g_{mn} = \sqrt{g^2 - k^2 + k_z^2 - \frac{4\pi}{a} (m k_x + n k_y) - \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 (m^2 + n^2)}. \quad (1, 303)$$

Es ist also explizit der Wellenvektor g_{mn} der Beugungsrichtung (m, n) im zweiten Medium:

$$g_{mn} = \left\{ k_x + \frac{2\pi}{a} m, k_y + \frac{2\pi}{a} n, g_{mn} \right\} \quad (1, 304)$$

mit g_{mn} aus (1, 303). Die in die Richtungen g_{mn} gehenden Wellen treffen nun von unten her auf die ebene Trennfläche auf. Teilweise treten sie ins

erste Medium zurück. Da sich bei der hierbei eintretenden Brechung wiederum die Impulskomponenten parallel zur Gitterebene nicht ändern, so haben diese reflektierten Wellen im ersten Medium die Wellenvektoren

$$\text{mit } \left. \begin{aligned} \mathbf{k}_{mn} &= \left\{ k_x + \frac{2\pi}{a} m, k_y + \frac{2\pi}{a} n, k_{mn} \right\} \\ k_{mn} &= \sqrt{k_z^2 - \frac{4\pi}{a} (m k_x + n k_y) - \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 (m^2 + n^2)}, \end{aligned} \right\} \quad (1, 305)$$

also genau dieselben, die sich ergeben hätten, wenn keine Schicht vor dem Gitter gelegen hätte.

Die ebenen Wellen sind inhomogen, wenn g_{mn} bzw. k_{mn} in (1, 303) bzw. (1, 305) imaginär ausfallen. Für die Entstehung der Sternschen Dellen wird sich in Abschnitt 5 der Fall $g_{10}^2 > 0$, $k_{10}^2 < 0$ von besonderer Wichtigkeit erweisen, der wegen $g^2 > k^2$ stets eintreten kann. In diesem Falle läuft der Strahl (1, 0) so flach von unten her gegen die ebene Trennfläche, daß nach dem Brechungsgesetz der geometrischen Optik die (1, 0)-Richtung im ersten Medium keine reelle mehr ist, und der Strahl (1, 0) an der ebenen Trennfläche totalreflektiert wird.

Teilweise werden jedoch die in den Richtungen g_{mn} aufwärts laufenden Wellen nach dem Reflexionsgesetz der Optik ins zweite Medium zurückreflektiert, so daß die Wellenvektoren g'_{mn} dieser abwärts laufenden Wellen sich von den g_{mn} nur durch das negative Vorzeichen der dritten Komponente unterscheiden.

Jede dieser zurückreflektierten Wellen fällt wieder auf die gewellte Spiegelfläche auf und wird von ihr wieder in gewisse Beugungsrichtungen zurückreflektiert. Die Gesamtheit dieser Beugungsrichtungen ist wegen (1, 301) identisch mit der Gesamtheit der Beugungsrichtungen der zum ersten Male an der gewellten Spiegelfläche reflektierten Welle. Deshalb können bei den sich jetzt fortgesetzt wiederholenden Reflexionen an beiden Begrenzungen des zweiten Mediums keine neuen Beugungsrichtungen auftreten. Die so allmählich eintretende Versörung aller Beugungsrichtungen beider Medien mit Intensität konvergiert innerhalb einer wegen ihrer Kürze nicht beobachtbaren Zeit gegen einen stationären Zustand, in welchem alle einzelnen in einer festen Beugungsrichtung verlaufenden ebenen Wellen sich zu einer einzigen in dieser Richtung verlaufenden Welle superponieren. Deshalb erhält man im stationären Zustand in der Schicht 1. aufwärts laufende ebene Wellen mit Wellenvektoren g_{mn} ; ihre kom-

plexen Amplituden sollen c_{mn} genannt werden. 2. abwärts laufende ebene Wellen mit Wellenvektoren g'_{mn} ; ihre komplexen Amplituden sollen b_{mn} genannt werden. Phase und Intensität aller dieser ebenen Wellen sind so abgestimmt, daß sie sich an der gewellten Spiegelfläche wegen vollkommener Reflexion gegenseitig auslöschen. Im ersten Medium erhält

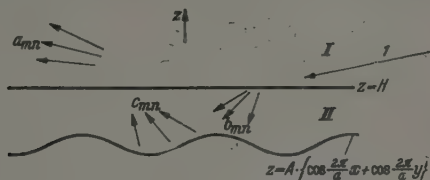


Fig. 6. Die im stationären Zustand auftretenden komplexen Amplituden.

man im stationären Zustand neben der einlaufenden Welle ebene Reflexionswellen mit den Wellenvektoren f_{mn} in genau denselben Richtungen wie bei einem Kreuzgitter ohne darüber liegender Schicht. Ihre komplexen Amplituden mögen a_{mn} genannt werden (Fig. 6). Die Intensitäten dieser Wellen sind daher, sofern die zugehörigen Wellenvektoren reell sind.

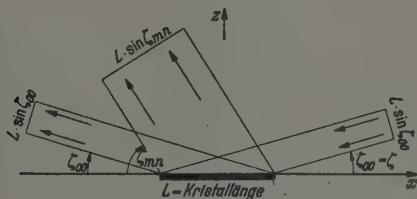


Fig. 7. Zur Ableitung von (1, 306).

$|c_{mn}|^2$ bzw. $|b_{mn}|^2$ bzw. $|a_{mn}|^2$. Das Ziel dieser Untersuchung ist die Berechnung dieser Intensitäten, vor allem die Berechnung der von Stern beobachteten Intensität $|a_{00}|^2$.

Wegen der vollkommenen Reflexion an der gewellten Spiegelfläche muß im stationären Zustand der *Energiesatz* gelten: d. h. der gesamte reflektierte Energie- (Teilchen-) strom muß gleich dem auf 1 normierten einfallenden Energie- (Teilchen-) strom sein. Der in eine beliebige reelle (m, n) -Richtung des ersten Mediums gehende Energie- (Teilchen-) strom ist 1. proportional seiner Intensität (Dichte) $a_{mn} \cdot a_{mn}^*$, 2. proportional seiner

Breite. Da die Breite nach Fig. 7 proportional $\sin \zeta_{mn}$, also proportional k_{mn} ist, so verlangt der Energiesatz:

$$\sum_{(m,n)} a_{mn} \cdot a_{mn}^* (k_{mn} + k_{mn}^*) = 2k_{00}. \quad (1, 306)$$

Da nach (1, 305) nur einige wenige k_{mn} reell sind, so besteht die Summe (1, 306) nur aus einigen wenigen Gliedern. In (1, 306) kann das einzelne Glied

$$a_{mn} \cdot a_{mn}^* \cdot \frac{k_{mn} + k_{mn}^*}{2k_{00}} = \begin{cases} a_{mn} \cdot a_{mn}^* \frac{k_{mn}}{k_{00}} & \text{für reelles } k_{mn} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1, 307)$$

definiert werden als Wahrscheinlichkeit für ein He-Atom, vom Kristall in die (m, n) -Richtung des ersten Mediums reflektiert zu werden.

4. Definitionen.

a) Durchgangs- und Reflexionsamplituden d_{mn} , D_{00} , r_{mn} , R_{00} . Mit Hilfe komplexer Amplituden soll der Durchgang und die Reflexion einer ebenen Welle an der ebenen Trennfläche beschrieben werden: Man denke

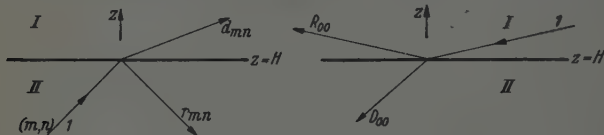


Fig. 8. Durchgangs- und Reflexionsamplituden.

sich zu diesem Zwecke vorübergehend das Medium II nach unten unendlich ausgedehnt (Fig. 8). Es falle in Richtung g_{mn} die ebene Welle $e^{i(g_{mn}z)}$ der Amplitude 1 von unten her auf die ebene Trennfläche $z = H$ auf. Man nenne dann

$$d_{mn} = |d_{mn}| \cdot e^{i\delta_{mn}} \quad (1, 401)$$

die komplexe Amplitude der mit Vektor \mathbf{k}_{mn} ins erste Medium durchgehenden Welle $d_{mn} e^{i(g_{mn}z)}$ und

$$r_{mn} = |r_{mn}| \cdot e^{i\varrho_{mn}} \quad (1, 402)$$

die komplexe Amplitude der an der ebenen Trennfläche mit Vektor g_{mn} ins Medium II zurückreflektierten Welle $r_{mn} e^{i(g_{mn}z)}$. D. h.: In einem beliebigen Punkt der Ebene $z = 0$ ist die Reflexionswelle gegenüber der einfallenden aufwärts laufenden Welle um ϱ_{mn} phasenverschoben und um den Faktor $|r_{mn}|^2$

an Intensität geschwächt. $|r_{mn}|^2 = 1$ bedeutet daher Totalreflexion an der ebenen Trennfläche. Entsprechend nennt man

$$R_{00} = |R_{00}| \cdot e^{iP_{00}} \quad (1, 403)$$

die komplexe Reflexionsamplitude, mit der die in Abschnitt 3 betrachtete, vom ersten Medium mit Amplitude 1 auf die ebene Trennfläche fallende Einfallswelle $e^{i(t^{(e)}\tau)}$ mit Wellenvektor k_{00} ins erste Medium zurückreflektiert wird; und

$$D_{00} = |D_{00}| e^{iD_{00}} \quad (1, 404)$$

ist die komplexe Durchgangsamplitude, mit der die einfallende Welle in Richtung g_{00} ins zweite Medium durchgelassen wird.

Aus Gründen der Energiehaltung bestehen zwischen diesen Durchgangs- und Reflexionsamplituden die Beziehungen

$$|R_{00}|^2 k_{00} + |D_{00}|^2 g_{00} = k_{00}; \quad (1, 405)$$

$$|r_{mn}|^2 g_{mn} + |d_{mn}|^2 k_{mn} = g_{mn} \quad \text{für } g_{mn}^2 > 0, k_{mn}^2 > 0; \quad (1, 406)$$

$$|r_{mn}|^2 = 1 \quad (\text{Totalreflexion}) \quad \text{für } g_{mn}^2 > 0, k_{mn}^2 < 0; \quad (1, 407)$$

$$|r'_{00}|^2 = |R_{00}|^2. \quad (1, 408)$$

Näheres hierzu siehe: A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Bd. 2, S. 26 ff.; ferner (1, 306) und (3, a01) bis (3, a07) des später erscheinenden Teiles III.

Alle bisherigen Betrachtungen lassen sich, wie in Teil III gezeigt werden wird, auf den Fall eines kontinuierlichen Übergangs des Brechungsexponenten verallgemeinern. Im Spezialfall des unstetigen Übergangs lassen sich die komplexen Durchgangs- und Reflexionsamplituden in elementarer Weise durch stetiges Aneinanderfügen von ebenen Wellen an der Stelle $z = H$ berechnen. Sie sind wiederholt in der Literatur angeführt¹⁾. Mit den hier eingeführten Bezeichnungen g_{mn} , k_{mn} ist

$$\left. \begin{aligned} r_{mn} &= \frac{g_{mn} - k_{mn}}{g_{mn} + k_{mn}} \cdot e^{2ig_{mn}H}; & R_{00} &= \frac{k_{00} - g_{00}}{k_{00} + g_{00}} \cdot e^{-2ik_{00}H}; \\ d_{mn} &= \frac{2g_{mn}}{g_{mn} + k_{mn}} \cdot e^{i(g_{mn} - k_{mn})H}; & D_{00} &= \frac{2k_{00}}{k_{00} + g_{00}} \cdot e^{i(g_{00} - k_{00})H}. \end{aligned} \right\} \quad (1, 409)$$

¹⁾ Vgl. etwa A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, Bd. 2, S. 26.

Wesentlich ist, daß in (1, 409) nur die z -Komponenten g_{mn} , k_{mn} von g_{mn} und k_{mn} auftreten. Die Modifikation in (1, 409) gegenüber den Literaturangaben besteht in den Faktoren $e^{2i g_{mn} H}$, $e^{i(g_{mn} - k_{mn})H}$ und $e^{-2i k_{00} H}$. Diese charakterisieren die Phasenverschiebungen längs der Strecke H . Die Formeln (1, 409) sind bis auf die Exponentialfunktionen identisch mit den aus der Wellenoptik bekannten Fresnelschen Formeln für den Fall, daß der Vektor der elektrischen Feldstärke der einfallenden Welle senkrecht

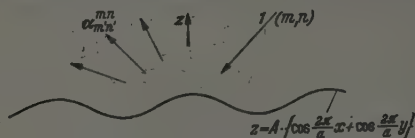


Fig. 9. Übergangsamplituden.

zur Einfallsebene, also senkrecht zur z -Achse steht. Deshalb muß auch beim optischen Analogon der Vektor der elektrischen Feldstärke senkrecht zur z -Achse, also in der ebenen Trennfläche liegen.

b) *Übergangsamplituden* $\alpha_{m', n'}^{m, n}$. Schließlich soll innerhalb eines Mediums mit einheitlichem Brechungsindex die Reflexion einer ebenen Welle der Wellenlänge $\lambda_{II} = 2\pi/g$ an der gewellten Spiegelfläche (1, 101) durch Übergangsamplituden $\alpha_{m', n'}^{m, n}$, beschrieben werden. Man denke sich zu diesem Zwecke vorübergehend das zweite Medium nach oben unendlich ausgedehnt. Dann falle eine Welle $e^{i(g'_{mn}z)}$ der Amplitude 1 aus Richtung (m, n) auf die gewellte Spiegelfläche (1, 101) auf. Es möge $\alpha_{m', n'}^{m, n}$ die Amplitude der in Richtung (m', n') abgebeugten Welle $\alpha_{m', n'}^{m, n} \cdot e^{i(g'_{m'n'}z)}$ genannt werden. Diese Übergangsamplituden $\alpha_{m', n'}^{m, n}$ sind für den vorliegenden Fall der schwachen Wellung A der Fläche (1, 101) in (1, a16)¹⁾ berechnet. Da die $\alpha_{m', n'}^{m, n}$ stetige Funktionen von A sind und da für den Fall $A = 0$, daß die gewellte Spiegelfläche (1, 101) in die Ebene $z = 0$ ausartet, sicher $(\alpha_{m', n'}^{m, n})_0 = -\delta_{m', n'}^{m, n}$ ist²⁾ (d. h. Phasenumkehr und Intensitätserhaltung des regulär reflektierten Strahles), so muß für hinreichend schwache Wellung A aus Stetigkeitsgründen $\alpha_{m, n}^{m, n} \sim -1$ und $|\alpha_{m', n'}^{m, n}| \leq 1$ sonst sein. Genauer folgt aus (1, a16), daß $\alpha_{m', n'}^{m, n}$ klein wie $A^{|m-m'|+|n-n'|}$ wird. Daher erhalten bei schwacher Wellung A neben der selbstverständlich stark bevorzugten regulären Reflexionsrichtung $m' = m$, $n' = n$ nur die vier ihr benachbarten Beugungsrichtungen wesentlich Intensität, d. h. die Richtungen $(m \pm 1, n)$, $(m, n \pm 1)$.

¹⁾ Die Formeln des Anhangs werden durch ein vorgesetztes a bezeichnet. —

²⁾ $\delta_{m', n'}^{m, n} = 1$ für $(m', n') = (m, n)$; $\delta_{m', n'}^{m, n} = 0$ sonst ist das Kronecker-Symbol.

Über den Geltungsbereich der Formeln (1, a16) im optischen Fall ist folgendes zu sagen: Da nach der Maxwell'schen Theorie bei vollkommener Reflexion einer Lichtwelle an einer Fläche die Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke verschwindet (d. h. einen Schwingungsknoten hat), so ist die in (1, a01), (1, a02) verwendete ψ -Funktion, deren Koeffizienten α_m^m (bzw. $\alpha_{m'n'}^m$) durch die Forderung $\psi = 0$ auf der vollkommen reflektierenden Fläche bestimmt wurden, identisch mit der Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke der durch Interferenz von einfallender und reflektierter Lichtwelle entstehenden elektromagnetischen Gesamtwelle. Da auf Grund der Maxwell-Theorie leicht einzusehen ist, daß man nur dann den Ansatz (1, a02) für die Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke machen kann, wenn 1. ein Strichgitter vorliegt und 2. der Vektor der elektrischen Feldstärke die Richtung der Gitterfurchen hat, so muß beim optischen Analogon 1. ein Strichgitter Verwendung finden und 2. der Vektor der elektrischen Feldstärke der einfallenden Welle nicht nur, wie unter a gefordert wurde, irgendwie senkrecht zur z -Achse liegen, sondern darüber hinaus die Richtung der y -Achse, d. h. die Richtung der Gitterfurchen haben. Auf diesen Fall des Strichgitters wären dann die Formeln (1, a11) anzuwenden. Wenn somit auch ein optisches Kreuzgitter eine Lichtwelle hinsichtlich der Intensitätsverteilung auf die einzelnen Beugungsrichtungen niemals genau so reflektiert wie ein Kristallgitter eine Materiewelle, so sind doch die Sternschen Dellen, also Intensitätsanomalien auch bei optischen Kreuzgittern mit darüberliegender Schicht zu erwarten. Denn wie in Abschnitt 5 gezeigt werden wird, hängt das Auftreten dieser Intensitätsanomalien nicht von diesen speziellen Eigenschaften der Reflexion der Welle an der gewellten Spiegelfläche ohne darüberliegender Schicht ab, sofern die Reflexion hier nur eine vollkommene ist, sondern vom Eintreten zweier Bedingungen (1, 503), (1, 504), die für Wellen jeder Art gültig sind, und die daher auch bei optischen Kreuzgittern experimentell zu verwirklichen sind. Die konkreten Einzelrechnungen von Teil II, III dürfen jedoch beim Kreuzgitter nur auf den wellenmechanischen, nicht auf den wellenoptischen Fall angewendet werden, weil sie unter Benutzung der Randbedingung der Wellenmechanik [Ansatz (1, a15) mit Randbedingung $\psi = 0$] hergeleitet wurden.

5. Eine anschauliche Deutung der Dellen bei diskontinuierlichem Verlauf des Potentials bzw. Brechungssexponenten.

a) *Ableitung der Formel für c_{10} .* Kehren wir nach diesen Vorbereitungen zum eigentlichen Problem, der Berechnung der im stationären Zustand im

Kristallmodell auftretenden komplexen Amplituden a_{mn} , b_{mn} , c_{mn} zurück! Es wird sich in Teil II, Abschnitt 2 zeigen, daß für die Entstehung von Dellen des Strahles $(0, 0)$ maßgebend das Verhalten seiner vier benachbarten Strahlen ist, also etwa das des Strahles $(1, 0)$. Es soll deshalb seine Amplitude c_{10} näher untersucht werden. Zu dem Zwecke fasse man die a_{mn} , b_{mn} , c_{mn} als reine Funktionen der Wellung A der Fläche $(1, 101)$ auf. Da im Spezialfalle $A = 0$ trivialerweise $a_{mn} = b_{mn} = c_{mn} = 0$ für $(m, n) \neq (0, 0)$ und $|a_{00}|^2 = 1$ ist, so wird man zu der Folgerung verleitet, daß aus Stetigkeitsgründen für hinreichend schwache Wellung A speziell stets $|c_{10}| \ll 1$ sein muß. Im allgemeinen ist dieser Schluß auch richtig; aber unter einer gewissen Ausnahmsbedingung, die durch passende Richtung des einfallenden Strahles experimentell realisiert werden kann, erweist sich bei näherer Betrachtung dieser Schluß als falsch. Dieser Ausnahmefall ergibt bei der Sternschen Versuchsanordnung eine Delle des Strahles $(0, 0)$.

Um den Ausnahmefall zu erhalten, untersuchen wir einmal anschaulich, wie die Amplitude c_{10} im Laufe der Zeit zustande kommt: Die einfallende ebene Welle tritt in Form eines abgehackten Wellenzuges mit der Amplitude D_{00} ¹⁾ ins zweite Medium ein, wo sie beim Auftreffen auf die schwach

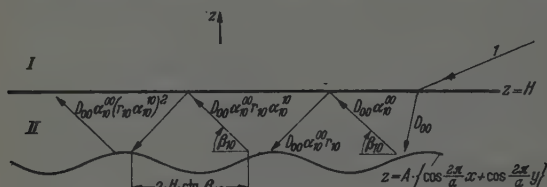


Fig. 10. Zur Ableitung von (1, 501).

gewellte Spiegelfläche $(1, 101)$ in die Fraunhoferschen Beugungsrichtungen, vorzugsweise in Richtung $(0, 0)$ reflektiert wird. Da wir jedoch c_{10} berechnen wollen, so betrachten wir die mit schwacher Amplitude $D_{00} \alpha_{10}^{00}$ ²⁾ in $(1, 0)$ -Richtung gebeugte Welle. Sie trifft von unten her auf die ebene Trennfläche auf, wird von ihr teils ins erste Medium durchgelassen, teils mit Amplitude $D_{00} \alpha_{10}^{00} r_{10}^{00}$ ³⁾ in Richtung g_{10}' zurückreflektiert. Beim abermaligen Auftreffen auf die schwach gewellte Spiegelfläche $(1, 101)$ wird diese intensitätsarme Welle mit merklicher Amplitude $D_{00} \alpha_{10}^{00} r_{10}^{00} \alpha_{10}^{10}$ nur wieder in die aufwärts laufende $(1, 0)$ -Richtung reflektiert. Reflexion

¹⁾ Definition von D_{00} siehe (1, 404). — ²⁾ Definition von $\alpha_{m'n}^{m'n}$, siehe Abschnitt 4b. — ³⁾ Definition von r_{mn} siehe (1, 402).

an der ebenen Trennfläche ergibt für die nächst abwärts laufende Welle die Amplitude $D_{00} \alpha_{10}^{00} r_{10} \alpha_{10}^{10} r_{10}$, die von der gewellten Spiegelfläche mit merklicher Amplitude $D_{00} \alpha_{10}^{00} (r_{10} \alpha_{10}^{10})^2$ nur wieder in die aufwärts laufende $(1, 0)$ -Richtung reflektiert wird. Allgemein ist die Amplitude der zum μ -ten Male in der $(1, 0)$ -Richtung des zweiten Mediums aufwärts laufenden Welle $D_{00} \alpha_{10}^{00} (r_{10} \alpha_{10}^{10})^{\mu-1}$. Durch Interferenz aller dieser verschieden oft an beiden Begrenzungen der Schicht reflektierten, in $(1, 0)$ -Richtung aufwärts laufenden Wellen entsteht im stationären Zustand in der Schicht die aufwärts laufende Welle der komplexen Amplitude c_{10} . Da bekanntlich die phasengetreue Superposition zweier ebener Wellen mit demselben Wellenvektor rechnerisch durch Addition ihrer komplexen Amplituden geschieht, so ist c_{10} gleich der Summe dieser komplexen Einzelamplituden:

$$c_{10} = D_{00} \alpha_{10}^{00} \sum_{\mu=0}^{\infty} (r_{10} \alpha_{10}^{10})^{\mu} = \frac{D_{00} \alpha_{10}^{00}}{1 - r_{10} \alpha_{10}^{10}}. \quad (1, 501)$$

Die Summation der geometrischen Reihe ist wegen $|r_{10} \alpha_{10}^{10}| < 1$ erlaubt. Denn $|r_{10}|$ ist nach Definition stets ≤ 1 , während $|\alpha_{10}^{10}|$ wegen Bestehens des Energiesatzes (1, a 17) ¹⁾ bei einer tatsächlich von 0 verschiedenen Wellung kleiner als 1 ist.

b) *Behandlung des Sonderfalles $r_{10} \sim -1$ (Delle).* Da nach (1, a 16): $|\alpha_{10}^{00}| \ll 1$ ist, so folgt aus (1, 501): $|c_{10}| \ll 1$, es sei denn, daß $|1 - r_{10} \alpha_{10}^{10}| \ll 1$ ausfiele. Da bei schwacher Wellung A nach (1, a 16) $\alpha_{10}^{10} \sim -1$ ist, so tritt dieser *Ausnahmefall* für

$$\boxed{r_{10} \sim -1} \quad (1, 502)$$

ein. Setzt man daher in (1, 501) $r_{10} = -1$, so wird an dieser kritischen Stelle

$$\{c_{10}\}_{r_{10}=-1} = \frac{D_{00} \alpha_{00}^{00}}{1 + \alpha_{10}^{10}}.$$

Da D_{00} die Größenordnung 1 hat, so wird $\{c_{10}\}_{r_{10}=-1}$ nach (1, a 16) von der Ordnung $1/A \gg 1$ und hat die vorausgesagte anomale Intensitätsanreicherung des Strahles $(1, 0)$ zur Folge. Die komplexe Amplitude $r_{10} = |r_{10}| \cdot e^{i\varphi_{10}}$ kann nur dann $= -1$ sein, wenn gleichzeitig

$$|r_{10}| = 1 \quad (1, 503)$$

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 638.

und

$$\varrho_{10} = (2\nu + 1)\pi \text{ mit ganzem } \nu \quad (1, 504)$$

ist.

Die erste Bedingung für das Eintreten der anomalen Intensitätsanreicherung, $|r_{10}| = 1$, bedeutet, daß eine in $(1, 0)$ -Richtung von unten gegen die ebene Trennfläche laufende Welle von dieser totalreflektiert wird. Dies tritt, wie im Anschluß an $(1, 305)$ bereits erwähnt wurde, nur für $g_{10}^2 > 0$, $k_{10}^2 < 0$ ein. Dann ist ξ_{10} keine reelle Richtung mehr, die Intensität ins erste Medium zurücktransportieren könnte.

Die zweite Bedingung für das Eintreten der anomalen Intensitätsanreicherung, $\varrho_{10} = (2\nu + 1)\pi$ mit ganzem ν , bedeutet, daß eine mit Wellenvektor g_{10} gegen die ebene Trennfläche $z = H$ laufende Welle in einem beliebigen Punkt der Ebene $z = 0$ gegenüber ihrer an der ebenen Trennfläche entstandenen Reflexionswelle um $(2\nu + 1)\pi$ phasenverschoben ist. Da bei Reflexion dieser abwärts laufenden Reflexionswelle an der in die Ebene $z = 0$ ausgeartet gedachten gewellten Spiegelfläche sich die Phase umkehrt, so sagt $(1, 504)$ aus, daß zwei aufeinanderfolgende aufwärts laufende Wellen, durch deren Superposition im stationären Zustand die in $(1, 0)$ -Richtung aufwärts laufende Welle der Amplitude c_{10} entsteht, in Phase stehen (Resonanz).

Die anomale Anreicherung von Intensität des Strahles $(1, 0)$ geschieht wegen $k_{10}^2 < 0$ im zweiten Medium und ist daher direkt nicht beobachtbar, wohl aber indirekt. Denn es leuchtet ein, daß die Strahlen $(1, 0)$ und $(0, 0)$ eine Wechselwirkung aufeinander ausüben, und sich daher diese Anomalie auch im Intensitätsverlauf des regulär reflektierten Strahles im ersten Medium bemerkbar machen wird. Da aus Stetigkeitsgründen bei hinreichend schwacher Wellung A im stationären Zustand im allgemeinen $|a_{00}|^2 \sim 1$ ist und da wegen des Energiesatzes $(1, 306)$ sicher niemals $|a_{00}|^2 > 1$ werden kann, so wird sich diese Anomalie des Strahles $(1, 0)$ in einer plötzlichen Intensitätsverminderung (Delle) des regulär reflektierten Strahles bemerkbar machen¹⁾.

Der Verfasser verdankt Herrn Prof. W. Lenz neben der Anregung zur vereinfachenden optischen Behandlungsweise, insbesondere den Gedankengang dieser anschaulichen Erklärung des Zustandekommens der Dellen.

Um eine einfache konkrete Formel für den Dellenort zu erhalten, vernachlässigt man den bei der Totalreflexion am dünneren Medium auf-

¹⁾ Über den Verbleib der dem Strahl $(0, 0)$ verlorengegangenen Intensität siehe Teil II, Abschnitt 3a, α .

tretenden, aus (1, 409) zu errechnenden kleinen Phasensprung $\arccos \frac{g_{10} - k_{10}}{g_{10} + k_{10}}$, so daß nach (1, 409): $\varrho_{10} = 2 g_{10} \cdot H$ wird. Unter Verwendung dieses Wertes erhält die zweite Bedingung für das Auftreten einer Delle (1, 504) die Form

$$2 g_{10} H = (2 \nu + 1) \pi \quad (1, 505)$$

mit ganzem ν ; oder wenn g_{10} mittels (1, 305) durch die Komponenten k_x, k_z von $\mathbf{f}^{(e)}$ ausgedrückt wird:

$$k_z^2 - \frac{4\pi}{a} k_x - \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 = - (g^2 - k^2) + \frac{(\nu + \frac{1}{2})^2}{H^2} \pi^2 \quad (1, 506)$$

mit ganzem ν .

Bezeichnet man mit $E_{kin I, II}$ bzw. $E_{pot I, II}$ die kinetische bzw. potentielle Energie des He-Atoms im Medium I und Medium II, so ist nach der Theorie von de Broglie: $g^2 - k^2 = (2\pi/\lambda_{II})^2 - (2\pi/\lambda_I)^2 = (2 m_{He}/\hbar^2) (1/2 m_{He} v_{II}^2 - 1/2 m_{He} v_I^2) = (2 m_{He}/\hbar^2) (E_{kin II} - E_{kin I}) = - (2 m_{He}/\hbar^2) (E_{pot II} - E_{pot I}) = - (2 m_{He}/\hbar^2) \cdot U_0$ (U_0 aus Fig. 3). Da selbstverständlich U_0 und somit zufolge der letzten Gleichung auch $g^2 - k^2$ nicht vom Wellenvektor $\mathbf{f}^{(e)}$ der einfallenden Welle abhängen, so ist in (1, 506) ersichtlich $k_z^2 - 4\pi k_x/a$ die einzige von $\mathbf{f}^{(e)}$ abhängige Größe. Wie ein Vergleich von (1, 506) mit (1, 105) und (1, 106) zeigt, liefert somit diese anschauliche Überlegung genau denselben Ort für die Dellen wie das Experiment. Die in Fig. 2 hierzu spiegelbildlich liegenden, und durch (1, 107), (1, 108) dargestellten Dellen rühren offenbar von einer entsprechenden Anomalie des Strahles $(-1, 0)$ her.

Die erste Bedingung für das Auftreten einer Delle (Totalreflexion) verlangt zusätzlich, daß der Ausdruck (1, 506), der nach (1, 305) gleich k_{10}^2 ist, negativ ausfällt. Nennt man $k_{10}^{(\nu)}$ den zur ν -ten Oberschwingung gehörigen Wert von k_{10} , so soll also

$$\{k_{10}^{(\nu)}\}^2 = - (g^2 - k^2) + \frac{(\nu + \frac{1}{2})^2}{H^2} \pi^2 < 0 \quad (1, 507)$$

mit ganzem ν sein. Subtrahiert man in (1, 105) und (1, 106) auf beiden Seiten das Glied $(2\pi/a)^2$, so erhält man für die beobachteten Werte von k_{10}^2 am Ort der beiden beobachteten Dellen:

$$k_{10}^2 = - \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \quad (\text{erste Delle}); \quad (1, 508)$$

$$k_{10}^2 = - 2,25 \cdot \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \quad (\text{zweite Delle}); \quad (1, 509)$$

und erkennt, daß diese Werte, wie die Theorie es verlangt, tatsächlich < 0 ausfallen.

Im stationären Zustand ergibt im Falle $r_{10} = -1$ die Superposition der beiden mit gleichen Intensitäten $|e_{10}|^2 = |b_{10}|^2$ auf- und abwärts laufenden ebenen Wellen in der $(1, 0)$ -Richtung des zweiten Mediums eine in der z -Richtung stehende Welle im zweiten Medium, die wegen der vollkommenen Reflexion an der der Einfachheit halber eben gedachten Spiegel-
fläche $z = 0$ einen Schwingungsknoten hat und deren Entstehung in Fig. 11 gezeigt wird. Die ausgezogenen Geraden sind zu einem festen Zeitpunkt

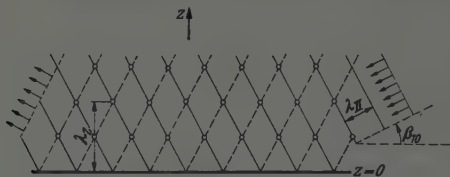


Fig. 11. Stehende Welle im zweiten Medium.

$t = 0$ die Wellenberge der abwärts laufenden ebenen Welle $b_{10} \cdot e^{i(g'_{10} z)}$ (Einfallswinkel β_{10}), die punktierten Geraden sind die Wellentäler ihrer an $z = 0$ entstandenen ebenen Reflexionswelle. Da der Schnittpunkt eines Wellenberges und eines Wellentales stets der Schwingungsknoten der resultierenden stehenden Welle ist, so müssen sich auf $z = 0$ je eine punktierte und eine ausgezogene Gerade schneiden. Man erkennt aus Fig. 11, daß die weiteren Knoten der stehenden Welle die Ebenen $z = \mu \lambda_{II} / (2 \cdot \sin \beta_{10})$ mit ganzem μ sind, und daß daher die Wellenlänge λ_z der in z -Richtung stehenden Welle

$$\lambda_z = \frac{\lambda_{II}}{\sin \beta_{10}} = \frac{2\pi}{g \cdot \sin \beta_{10}} = \frac{2\pi}{g_{10}} \quad (1, 510)$$

ist. Die Vernachlässigung des bei der Totalreflexion an der ebenen Trennfläche $z = H$ auftretenden Phasensprunges bewirkt, daß die stehende Welle hier einen Schwingungsbauch hat, und wie in der Akustik (gedackte Pfeife) gezeigt wird, nur dann durch Resonanz ($r_{10} = -1$) angeregt werden kann, wenn die Wellenlänge λ_z ihrer ν -ten Oberschwingung

$$\lambda_z = \frac{4H}{2\nu + 1} \quad (1, 511)$$

mit ganzem ν ist. Ersetzt man λ_z in (1, 511) mittels (1, 510) durch $2\pi/g_{10}$, so ist die resultierende Beziehung ersichtlich identisch mit (1, 505), womit

noch einmal anschaulich gezeigt ist, daß es bei allen Betrachtungen nur auf die z -Komponenten der Wellenlänge ankommt.

6. *Berechnung des Brechungsindex und der Dicke der Schicht sowie der Inhomogenitäten der Kristalloberfläche.*

Durch Einsetzen der experimentell erhaltenen Werte (1, 508), (1, 509) für k_{10}^2 in die theoretisch erhaltene Formel (1, 507) lassen sich Brechungsindex und Dicke der Schicht berechnen: Da später in Abschnitt 7 ausführlich begründet wird, daß die beiden von Stern beobachteten Werte (1, 508), (1, 509) für k_{10}^2 durch die Forderung $\nu = 1$, und $\nu = 0$ gegeben sind, erhält man die beiden Bestimmungsgleichungen

$$\begin{aligned} -\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 &= -(g^2 - k^2) + \frac{9}{4} \frac{\pi^2}{H^2}; \\ -2,25 \cdot \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 &= -(g^2 - k^2) = \frac{1}{4} \frac{\pi^2}{H^2} \end{aligned}$$

für die beiden Unbekannten $g^2 - k^2$ und H , die sich hieraus unmittelbar zu $g^2 - k^2 = 2,4 \cdot \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 = 1,15 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; $H = 0,64 \cdot a = 1,82 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ergeben. Die genaue Rechnung, die den kleinen, aus (1, 409) errechenbaren Phasensprung an der ebenen Trennfläche berücksichtigt, würde nur kleine Abweichungen von diesen Werten ergeben, nämlich

$$\left. \begin{aligned} g^2 - k^2 &= 2,6 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 = 1,27 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}; \\ \rightarrow U_0 &= -\frac{\hbar^2}{2m_{\text{He}}} (g^2 - k^2) = -0,96 \cdot 10^{-14} \text{ erg} = -145 \text{ cal/Mol}; \\ H &= 0,67 \cdot a = 1,90 \cdot 10^{-8} \text{ cm}. \end{aligned} \right\} (1, 601)$$

Diese Rechnung soll hier nicht durchgeführt werden, da Lennard-Jones in der bereits zitierten Abhandlung unter Zugrundelegung der Morse-Funktion als Potentialverlauf Werte gefunden hat, die mit (1, 601) bestens übereinstimmen, und eine bis auf die letzte Dezimale genaue Berechnung von $g^2 - k^2$ und H bei den hier gemachten Vereinfachungen in bezug auf das Kristallmodell ohnehin sinnlos wäre.

Da bei den Sternschen Versuchen die Wellenlänge im Medium I nämlich $\lambda_I = 0,57 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ war, so wird $k^2 = (2\pi/\lambda_I)^2 = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$.

Folglich wird unter Zugrundelegung von $(1, 601) \cdot g^2 = 1,33 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$; $g = 1,15 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-1}$. Daher wird

$$\text{der Brechungsexponent der Schicht } n = g/k = 1,05. \quad (1, 602)$$

Wegen der nach der de Broglieschen Theorie auftretenden Dispersion gilt (1, 602) selbstverständlich nur unter Zugrundelegung des Wertes $\lambda_1 = 0,57 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ für die Wellenlänge der einfallenden Welle. Drückt man k_x , k_y , k_z mittels (1, 104) durch Einfallswinkel und Drehwinkel aus, so erhält man unter Benutzung der soeben erhaltenen Werte von g^2 und k^2 nach (1, 303), (1, 305) und (1, 104):

$$\left. \begin{aligned} 10^{-16} g_{mn}^2 &= 12,7 + 120 \sin^2 \zeta - 48 \cdot m \cdot \cos \zeta \cdot \sin \varphi - \\ &\quad - 48 \cdot n \cdot \cos \zeta \cdot \cos \varphi - 4,8 (m^2 + n^2), \\ 10^{-16} k_{mn}^2 &= 120 \sin^2 \zeta - 48 \cdot m \cdot \cos \zeta \cdot \sin \varphi - \\ &\quad - 48 \cdot n \cdot \cos \zeta \cdot \cos \varphi - 4,8 (m^2 + n^2). \end{aligned} \right\} \quad (1, 603)$$

Diese Werte werden später gebraucht.

Auf Grund der in Abschnitt 5 benutzten dynamischen Methode zur Berechnung von c_{10} läßt sich ein einfacher Schluß auf die Inhomogenitäten im Bau des verwendeten LiF-Kristalles ziehen: Die bisher stillschweigend gemachte Voraussetzung eines unendlich ausgedehnten Kreuzgitters ist nur dann erlaubt, wenn die eigentliche Kristalloberfläche aus den Ionen einer einzigen zur (x, y) -Ebene parallelen Netzebene des Kristalles besteht. In der Praxis läßt sich eine solche ideale Oberfläche nicht herstellen, sondern die eigentliche Kristalloberfläche setzt sich aus lauter Gebieten zusammen, von denen jedes einzelne zwar aus zahlreichen Ionen einer einzigen zur (x, y) -Ebene parallelen Netzebene besteht, von denen je zwei benachbarte Gebiete jedoch aus den Ionen zweier verschiedener zur (x, y) -Ebene parallelen Netzebenen bestehen. Da nur die innerhalb eines einzigen solchen Gebietes verlaufenden Wellen des zweiten Mediums miteinander interferieren können, so muß, damit die beobachteten Dellen auch jetzt noch auf Grund der dynamischen Methode verständlich bleiben, ein einziges solches Gebiet in Linearabmessung mindestens so groß sein, daß innerhalb desselben die in $(1, 0)$ -Richtung verlaufende Welle infolge der in Abschnitt 5 geschilderten fortgesetzten Reflexionen an beiden Enden des zweiten Mediums zu hoher Intensität gelangen kann.

Während diese Welle N -mal zwischen der Fläche (1, 101) und der ebenen Trennfläche hin und her reflektiert wird, schreitet sie nach Fig. 10

senkrecht zur z -Richtung um die Strecke $2 \cdot N \cdot H \cdot \operatorname{ctg} \beta_{10}$ fort. Da nach (1, 106), (1, 104), (1, 603) $\sin \beta_{10} = g_{10}/g = 4/33$ am Ort der zweiten Delle (mit $\zeta = 200^\circ$) ist, und da $H = 0,67 \cdot a$ war, so beträgt diese Strecke $\sim 10 \cdot N \cdot a$. Durch Interferenz dieser N verschieden oft an beiden Enden des zweiten Mediums reflektierten, in (1, 0)-Richtung aufwärts laufenden Wellen entsteht im stationären Zustand die aufwärts laufende Welle, deren Amplitude c_{10} entsprechend (1, 501)

$$c_{10} = D_{00} \cdot \alpha_{10}^{00} \sum_{\mu=1}^N (r_{10} \alpha_{10}^{10})^\mu$$

ist. Setzt man näherungsweise nach (1, 409) $D_{00} = 1$ und nach (1, a16) wegen schwacher Wellung A der Fläche (1, 101): $\alpha_{10}^{10} = -1$, so ist im Resonanzfall $r_{10} = -1$ der Amplitudenbetrag $|c_{10}| = N \cdot |\alpha_{10}^{00}|$. Damit Strahl (1, 0) die anomale Intensitätsanreicherung erfahren kann, muß $|c_{10}| = N \cdot |\alpha_{10}^{00}| \gg 1$ sein. Damit diese Intensitätsanreicherung innerhalb eines einzigen homogenen Teilgebiets der Kristalloberfläche eintreten kann, muß nach obigem seine Linearabmessung $L > 10 \cdot N \cdot a$ sein. Aus diesen beiden Forderungen folgt: $L \gg 10 \cdot a / |\alpha_{10}^{00}|$. Da nach (1, a16), (1, 603) numerisch $|\alpha_{10}^{00}| \sim 0,15$ ist, so muß $L \gg 70 \cdot a$ sein. Aus dem Auftreten der Sternschen Dellen kann man also schließen, daß die Oberfläche des von Stern verwendeten LiF-Kristalles innerhalb einzelner Gebiete, deren Linearabmessung $L \gg 70 \cdot a$ ist, aus den Ionen einer einzigen Netzebene besteht. Diese numerische Abschätzung behält auch bei Berücksichtigung des Energieaustausches zwischen Kristallgitter und auffallendem He-Atom ihre Gültigkeit bei, weil in Formel (4, 202) des später erscheinenden Teiles IV dieser Arbeit gezeigt werden wird, daß die bei dieser Abschätzung aufgetretene Übergangsamplitude α_{10}^{00} beim Übergang zu dem in Teil IV verwendeten Kristallmodell praktisch ungeändert bleibt.

Die jetzt noch verbleibende Aufgabe der exakten Berechnung der von Stern ausgemessenen Intensität $|a_{00}|^2$ des regulär reflektierten Strahles läßt sich aus folgendem Grunde bestenfalls auf sehr umständliche Weise mit der in Abschnitt 5 verwendeten, zu (1, 501) führenden dynamischen Methode bewältigen: Bei Reflexion an der gewellten Spiegelfläche ohne darüberliegender Schicht wird eine auffallende ebene Welle in alle Fraunhoferschen Beugungsrichtungen reflektiert, während die zu (1, 501) führende anschauliche Überlegung bei jeder solchen Reflexion nur die in eine einzige dieser Richtungen gehende Welle berücksichtigte, und zwar diejenige, die wegen der schwachen Wellung A der Fläche (1, 101) nach der

Anschauung allein wesentlich zur Versorgung der $(1, 0)$ -Richtung mit Intensität erschien. Es blieb jedoch die Frage offen, ob alle in $(1, 501)$ nicht berücksichtigten Wellen zusammen vielleicht nicht doch noch einen wesentlichen Einfluß auf den Wert von c_{10} haben. Man erkennt, daß die Klärung dieser Frage mittels der in Abschnitt 5 verwendeten, anschaulichen Methode zu sehr undurchsichtigen Betrachtungen führen würde. Deshalb werden wir die Entscheidung darüber, welche Vernachlässigung bei der Berechnung der a_{mn} , b_{mn} , c_{mn} wegen der schwachen Wellung A der Fläche $(1, 101)$ erlaubt sind, nicht wie bisher allein der Anschauung, sondern einer strengen analytischen Methode überlassen. Diese wird in Teil II ergeben, daß $(1, 501)$ zwar nur einen qualitativ richtigen Wert für c_{10} liefert, daß aber das eigentliche Wesen der Sternschen Dellen schon durch $(1, 501)$ und die daran anschließenden Betrachtungen wiedergegeben wurde. Um die Entstehung der Sternschen Dellen ohne großen Rechenaufwand verständlich zu machen, wurden diese Betrachtungen in Abschnitt 5 daher vorweggenommen.

7. Die mangelnde Monochromasie.

Auch ohne die Durchführung einer längeren Rechnung kann man schon jetzt auf Grund der bisher entwickelten Theorie voraussagen, bei welchen Einfallswinkel- bzw. Drehwinkeln die Dellen besonders scharf ausfallen müssen. Angenommen, die erst in Teil II zu errechnende Dellengestalt wäre bekannt. Bei unserer bisherigen Annahme, daß die einfallende Welle monochromatisch ist und die Intensität 1 hat, wird dann dieser theoretische Intensitätsverlauf des regulär reflektierten Strahles bei festem Einfallswinkel ξ als Funktion des Drehwinkels φ durch eine Funktion $f(\varphi)$ dargestellt, die in der Nähe der Delle vom Werte 1 auf einen in Teil II noch zu errechnenden Wert $J_{00} < 1$ rasch abfällt. In Fig. 12 wurde diese Delle der Einfachheit halber eckig angenommen. Wenn die einfallende Welle jedoch, wie es bei den Sternschen Versuchen der Fall ist, nicht monochromatisch ist, sondern im gedanklich einfachsten Falle aus zwei Einzelwellen besteht, von denen jede einzelne zwar monochromatisch ist und die Intensität $1/2$ besitzt, die sich aber untereinander durch ihre etwas verschiedene Wellenlänge unterscheiden, so besteht der Intensitätsverlauf des regulär reflektierten Strahles jeder dieser Einzelwellen aus einer vom Wert $1/2$ auf den Wert $J_{00}/2$ fallenden Delle $f_1(\varphi)$ bzw. $f_2(\varphi)$ (Fig. 12). Da der Dellenort $(1, 105)$ bzw. $(1, 106)$ von der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ der einfallenden Welle abhängt, so entstehen diese beiden Dellen im allgemeinen an zwei verschiedenen benachbarten Stellen. Nimmt man der

bequemen Übersicht halber an, daß die beiden Orte dieser Einzeldellen sich gerade um die Dellenbreite unterscheiden, so addieren sich die Einzelintensitäten $f_1(\varphi)$ und $f_2(\varphi)$ der regulär reflektierten Strahlen der beiden Einzelwellen zu einer Gesamtintensität $f_1(\varphi) + f_2(\varphi)$, in deren Verlauf eine Delle von der doppelten Breite und halben Tiefe der Delle $f(\varphi)$ auftritt (Fig. 12). Aus diesem Sonderfall entnimmt man die Vermutung, daß

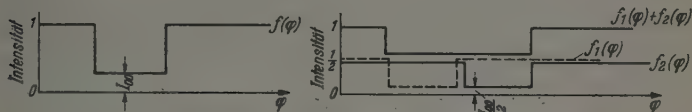


Fig. 12. Verschmierung der Dellen infolge mangelnder Monochromasie.

sich bei kontinuierlicher Verteilung der im Strahl enthaltenen Wellenlängen die Delle gegenüber dem Fall des monochromatischen Einfalls um einen gewissen Faktor verbreitern und um denselben Faktor flacher werden wird.

Die Abhängigkeit der kleinen Verschiebung $d\varphi$ des Dellenortes bei festem Einfallswinkel ζ von der kleinen Änderung dk der zur Wellenlänge reziproken Größe k erhält man durch Differentiation der durch Einsetzen von (1, 104) in (1, 105) bzw. (1, 106) erhaltenen Gleichung für den Dellenort

$$k^2 \sin^2 \zeta - \frac{4\pi}{a} k \cos \zeta \cdot \sin \varphi = \text{const}$$

bei festem ζ :

$$2k \cdot \sin^2 \zeta \cdot dk - \frac{4\pi}{a} \cos \zeta \sin \varphi \cdot dk - \frac{4\pi}{a} k \cdot \cos \zeta \cdot \cos \varphi d\varphi = 0;$$

$$d\varphi = \frac{k^2 \sin^2 \zeta - \frac{2\pi}{a} k \cdot \cos \zeta \cdot \sin \varphi}{\frac{2\pi}{a} \cdot k \cdot \cos \zeta \cdot \cos \varphi} \cdot \frac{dk}{k}. \quad (1, 701)$$

Die kleine Winkeländerung $d\varphi$ verschwindet daher bei jeder kleinen Änderung dk für $k^2 \sin^2 \zeta - (2\pi/a) \cdot k \cos \zeta \sin \varphi = 0$; oder, wenn die Winkel ζ , φ wiederum mittels (1, 104) durch k_x , k_z ausgedrückt werden, auf der Parabel

$$k_z^2 - \frac{2\pi}{a} k_x = 0 \quad (d\varphi = 0) \quad (1, 702)$$

der (k_x, k_z) -Ebene (in Fig. 13 gestrichelt gezeichnet). In dieser Ebene werden die Dellenorte (1, 105), (1, 106) durch zwei kongruente, nach rechts geöffnete Parabeln dargestellt. Die in Fig. 13 nach links geöffnete Parabel $k_z^2 + (4\pi/a) \cdot k_x = 0$ gibt den Ort der durch Strahl $(-1, 0)$ erzeugten Delle an. Der Kreis $k_x^2 + k_z^2 = k^2$ wurde auf Grund der numerischen Werte (1, 609) in Fig. 13 eingezeichnet.

In der Umgebung der beiden Schnitt- (bzw. Berührungs-) punkte 0 und P von (1, 702) mit (1, 105) bzw. (1, 106) bewirkt die schlechte Monochromasie der einfallenden Welle daher keine Verbreiterung und Verflachung der Dellen. Da die sogleich folgende Diskussion von (1, 701) ergeben wird, daß an den übrigen Stellen die Verschmierung der Dellen infolge schlechter Monochromasie beträchtlich ist, so müßten in Fig. 2 diejenigen

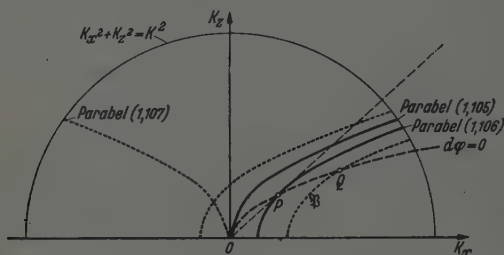


Fig. 13. Dellenort und Monochromasieparabel.

Dellen, deren Lage in der (k_x, k_z) -Ebene durch einen in der Nähe von 0 bzw. P befindlichen Punkt angegeben wird, bedeutend tiefer und schmaler ausfallen als die übrigen. Dies ist in Fig. 2 auch der Fall. Besonders gut ist dies an der ersten Delle zu beobachten, weil nach Fig. 13 die zugehörige Ortsparabel (1, 105) die Parabel $d\varphi = 0$ im Punkte 0: $k_x = 0$, $k_z = 0$ ($\rightarrow \varphi = 0$, $\zeta = 0$) sogar berührt, so daß die erste Delle in Fig. 2 sogar für einen größeren Bereich in der Umgebung der Stelle $\varphi = 0$, $\zeta = 0$ scharf ausfällt. Die zur zweiten Delle gehörige Parabel (1, 106) wird von $d\varphi = 0$ in einem Punkte P geschnitten, der einem Einfallswinkel $\zeta = 19^\circ$ entspricht, wie man leicht nachrechnet. Hier fällt die zweite Delle tatsächlich besonders scharf aus. In Fig. 2 ist der Fall $\zeta = 19^\circ$ zwar von Stern nicht beobachtet worden; aber die Verfolgung des Verlaufs der zweiten Delle von $\zeta = 20^\circ$ bis $\zeta = 10^\circ$ und dann wieder von $\zeta = 20^\circ$ bis $\zeta = 25^\circ$ zeigt, daß zwischen $\zeta = 10^\circ$ und $\zeta = 20^\circ$ die größte Schärfe der zweiten Delle liegt, und zwar näher an 10° als an 20° , wie dies nach obigem sein sollte (scharfe Delle bei $\zeta = 19^\circ$).

Verfolgt man die erste Delle vom Einfallswinkel $\zeta = 0^\circ$ nach größeren ζ -Werten, so läßt sich hierfür die Formel (1, 701) vereinfachen, indem man den Einfallswinkel ζ mittels der Gleichung

$$k^2 \sin^2 \zeta - (4 \pi/a) \cdot k \cdot \cos \zeta \sin \varphi = 0$$

(Ort der ersten Delle) eliminiert, so daß man für das Intervall $d\varphi$, auf das die erste Delle wegen der schlechten Monochromasie verschmiert wird, als Funktion des Drehwinkels φ erhält:

$$d\varphi = \operatorname{tg} \varphi \cdot \frac{dk}{k} = \operatorname{tg} \varphi \cdot \frac{d\lambda}{\lambda}. \quad (1, 703)$$

Da bei den Sternschen Versuchen $d\lambda/\lambda \sim 1/5$ war, so wird $d\varphi = 1/5 \cdot \operatorname{tg} \varphi$. Für $\varphi = 19^\circ$ ($\rightarrow \zeta = 20^\circ$) erhält man somit $d\varphi \sim 4^\circ$. Da sich in Teil II ergeben wird, daß dieser Wert groß gegen die theoretische Dellenbreite bei monochromatischem Einfall ist, so muß hier die erste Delle völlig verschmiert und daher unbeobachtbar sein. Dies ist nach Fig. 2 auch der Fall.

Schon Frisch ¹⁾ diskutierte den Einfluß der mangelnden Monochromasie auf die Dellengestalt. Er fand, daß diejenigen Dellen besonders scharf ausfallen müßten, die zu den Berührungspunkten der vom Ursprung 0 der (k_x, k_z) -Ebene an die Ortskurven der Dellen gelegten Tangenten gehören. Eine elementare geometrische Überlegung zeigt, daß in Fig. 13 diese Berührungspunkte identisch mit den oben angegebenen Schnitt-(Berührungs-)punkten 0, P der Parabeln (1, 105), (1, 106) mit $d\varphi = 0$ sind. Da Frisch noch unbekannt war, daß die von ihm beobachteten Kurven für den Dellenort Bruchstücke der Lennard-Jonesschen Parabeln (1, 105), (1, 106) waren, so hat er aus seiner Erkenntnis keine weiteren Folgerungen gezogen.

Auf Grund der Betrachtungen dieses Abschnittes läßt sich die zu Beginn von Abschnitt 6 gemachte Annahme beweisen, daß die beiden von Stern beobachteten Dellen zu den beiden niedrigsten Oberschwingungen $\nu = 0$, $\nu = 1$ der in (1, 0)-Richtung des zweiten Mediums stehenden Welle gehören: Wäre diese Annahme nämlich falsch, so gäbe es außer diesen beiden beobachteten Oberschwingungen noch eine niedrigere. Da die Lage der zur ν -ten Oberschwingung gehörigen Delle in der (k_x, k_z) -Ebene durch die Punkte einer von ν abhängigen, nach rechts geöffneten Parabel (1, 506) angegeben wird, die mit wachsender Nummer ν in Fig. 13 immer weiter nach links rückt, so müßte die zu dieser niedrigeren Oberschwingung ge-

¹⁾ R. Frisch, ZS. f. Phys. 84, 445.

hörige Parabel \mathfrak{P} in Fig. 13 rechts von den beiden beobachteten Parabeln (1, 105) und (1, 106) liegen und von ihnen einen Abstand haben, der nach (1, 506) vergleichbar mit dem Abstand der beiden Parabeln (1, 105) und (1, 106) voneinander wäre. Man erkennt aus Fig. 13, daß diese Parabel \mathfrak{P} von der Monochromasieparabel $\varphi = 0$ in einem Punkt Q der (k_x, k_z) -Ebene geschnitten würde, der innerhalb des Kreises $k_x^2 + k_z^2 = k^2$ läge. Daher würde der zugehörige k_y -Wert $k_y = (k^2 - k_x^2 - k_z^2)^{1/2}$ reell ausfallen. Das hieße jedoch: Diese Oberschwingung müßte sich trotz mangelnder Monochromasie der einfallenden Welle durch eine weitere (dritte) beobachtbare Delle des regulär reflektierten Strahles bemerkbar machen, deren Lage in der (k_x, k_z) -Ebene durch die in der Nähe von Q liegenden Punkte der Parabel \mathfrak{P} gegeben ist. Da eine solche dritte Delle jedoch von Stern nicht beobachtet wurde, so gibt es außer den beiden beobachteten Oberschwingungen keine niedrigere. Hiermit ist die Annahme $\nu = 0, 1$ des Abschnitts 6 bewiesen. Da mit Hilfe dieser Annahme in Abschnitt 6 der Brechungsexponent der Schicht, also korpuskular gedacht die Tiefe U_0 der Potentialmulde aus Fig. 3 berechnet wurde, so konnte man in (1, 601) auf Grund der Sternschen Dellen quantitative Aussagen über die van der Waalsschen Attraktionskräfte machen. Die Betrachtungen dieses Abschnittes bleiben auch im Falle des kontinuierlichen Anstiegs des Brechungsexponenten richtig, wenn auch die konkrete Formel (1, 506) für den Dellenort modifiziert werden muß, wie in Teil III gezeigt werden wird. Lennard-Jones benutzte bei der Berechnung der Tiefe und der Breite der Potentialmulde die Annahme $\nu = 0, 1$, ohne sie beweisen zu können. Durch die Betrachtungen dieses Absatzes werden die Lennard-Jonesschen Rechnungen nachträglich gerechtfertigt.

8. Zusammenfassung.

Um die komplizierten Verhältnisse bei der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen durchsichtig zu machen, wird im vorliegenden Teil I ein vereinfachtes Kristallmodell zugrunde gelegt, bei dem der stetige Potentialverlauf der van der Waalsschen Kräfte durch einen stufenförmigen (vgl. Fig. 3) ersetzt und die Kristalloberfläche als starr angenommen wird. In Analogie zur Beugung von Licht an optischen Gittern werden auch die Atomstrahlen nur in eine diskrete Mannigfaltigkeit von Richtungen (m, n) abgelenkt.

Die anomale Reflexion von Atomstrahlen (Dellen) ist erstmalig im Jahre 1935 von Lennard-Jones theoretisch behandelt und in ihrem

wahren Wesen erkannt worden. Der Unterschied gegenüber der Behandlungsweise bei Lennard-Jones betrifft zunächst die Methode. An Stelle der dortigen, in ihrer Natur physikalisch wenig durchsichtigen wellenmechanischen Störungsrechnung tritt hier eine mehr anschauliche, sich an wellenoptische Gedankengänge anschließende Behandlungsweise. Hiernach werden die Dellen, d. h. Anomalien im Intensitätsverlauf des regulär reflektierten Strahles durch eine anomale Intensitätsanreicherung des Strahles (1, 0) innerhalb des Wirkungsbereiches der van der Waalsschen Kräfte (= „Schicht“) verursacht. Die beiden notwendigen Bedingungen für das Eintreten dieser Anomalien sind: 1. Totalreflexion des Strahles (1, 0) innerhalb der „Schicht“; 2. zwei aufeinanderfolgende Wellen, durch deren Superposition im stationären Zustand die in (1, 0)-Richtung der „Schicht“ aufwärts laufende Welle der Amplitude c_{10} entsteht, müssen in Phase stehen. Diese beiden Bedingungen werden mittels der in Abschnitt 4 eingeführten komplexen Reflexionsamplituden hinsichtlich Phase und Intensität durch die eine Bedingung

$$\boxed{r_{10} \sim -1} \quad (1, 502)$$

gekennzeichnet. Die Lage der Dellen, ausgedrückt durch die Wellenvektorkomponenten der einfallenden Welle, ist hiernach die schon von Lennard-Jones angegebene (1, 506) $k_z^2 - (4\pi/a) \cdot k_x = \text{const.}$

Über dieses Ergebnis hinaus ermöglicht die hier eingeschlagene optische Methode die Behandlung folgender, von Lennard-Jones nicht gelöster Probleme:

1. *Einfluß der mangelnden Monochromasie auf die Dellengestalt.* Infolge der mangelnden Monochromasie der einfallenden Welle werden die Dellen nur dann nicht verschmiert, wenn die Wellenvektorkomponenten der einfallenden Welle außer (1, 506) noch die Zusatzbedingung (1, 702) $k_z^2 - (2\pi/a) k_x \sim 0$ erfüllen. Man beachte, daß in (1, 702) der Faktor von k_x nur halb so groß ist wie in (1, 506). Die Bedingung (1, 702) ist bei der von Stern beobachteten besonders tiefen Delle bei $\zeta \sim 2^\circ$ in Fig. 2 erfüllt.

2. *Berechnung der Tiefe U_0 und der Breite H des Potentialloches $U(z)$ der van der Waalsschen Kräfte.* Es ergibt sich: $U_0 = -0,96 \cdot 10^{-14} \text{ erg} = -145 \text{ cal/Mol}$; $H = 0,67 \cdot a = 1,90 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ [vgl. (1, 601)]. Diese Werte für U_0 und H sind zwar bis auf unwesentliche Abweichungen schon von Lennard-Jones errechnet worden. Hierbei benutzte Lennard-Jones die zwar richtige Annahme, daß die beiden von Stern beobachteten Dellen

zu den Oberschwingungen $\nu = 0$, $\nu = 1$ gehören, ohne sie jedoch beweisen zu können. Da der Beweis dieser Annahme hier in Abschnitt 7, letzter Absatz, erbracht wird, so sind erst durch diese Betrachtungen die Größen U_0 und H innerhalb des Näherungsverfahrens auf exakte Weise berechnet.

3. *Berechnung der Inhomogenitäten der Kristalloberfläche.* Die Oberfläche des von Stern verwendeten LiF-Kristalles besteht innerhalb einzelner Gebiete, deren Lineardimension $L \gg 70 \cdot a$ ist, aus den Ionen einer einzigen Netzebene (Abschnitt 6).

4. Die hier eingeschlagenen optischen Gedankengänge bilden den Ausgangspunkt zur Behandlung folgender in Teil II bis IV dieser Arbeit noch zu lösender Probleme: a) Berechnung der Dellengestalt (Tiefe und Breite der Dellen) sowohl bei stetigem als auch bei unstetigem Potentialverlauf, b) Berücksichtigung des Energieaustausches zwischen Gitter und Atomstrahl; c) Bestimmung der Frequenz der Kristallgitterschwingungen, d) Diskussion der bei optischen Gittern auftretenden Intensitätsanomalien.

Mathematischer Anhang.

*Vollkommene Reflexion einer ebenen Welle an der Fläche (1, 101),
(Zusatz zu Abschnitt 4b).*

a) *Strichgitter.* Zwecks Vereinfachung der Zwischenrechnung gehe man zu einfachen Indizes (Strichgitter) über. Die vollkommene Reflexion einer ebenen Materiewelle der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/g$ an der periodisch gewellten Fläche $z = A \cos(2\pi x/a)$, die jetzt die Rolle der Fläche (1, 101) übernimmt, wird analytisch beschrieben durch die Differentialgleichung

$$\left. \begin{aligned} \Delta \psi + g^2 \psi &= 0 \\ \text{mit Nebenbedingungen: } \psi &= 0 \text{ (d. h. Schwingungsknoten)} \\ \text{für } z &= A \cdot \cos(2\pi x/a), \psi \text{ enthält nur eine einfallende} \\ \text{ebene Welle.} \end{aligned} \right\} (1, a 01)$$

Zur Lösung von (1, a 01) macht man mit unbekannten Koeffizienten $\alpha_{m'}^m$ (Übergangsamplituden) den Ansatz

$$\psi = e^{i\left\{\left(k_x + \frac{2\pi}{a}m\right)x - g_m z\right\}} + \sum_{(m')} \alpha_{m'}^m e^{i\left\{\left(k_x + \frac{2\pi}{a}m'\right)x + g_{m'} z\right\}} \quad (1, a 02)$$

mit

$$g_m = \sqrt{g^2 - k^2 + k_z^2 - \frac{4\pi}{a} m k_x - \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 m^2}; \quad k_x^2 + k_z^2 = k^2. \quad (1, a 03)$$

g_m stimmt also mit (1, 303) überein, wenn auch in (1, 303)-zu einfachen Indizes übergegangen wird. Der Ansatz (1, a02) sagt aus, daß eine aus der m -Richtung einfallende Welle der Amplitude 1 von der gewellten Spiegelfläche mit den Amplituden α_m^m nur in die diskreten Fraunhoferschen Beugungsrichtungen reflektiert wird. Durch Ausdifferenzieren von (1, a02) unter Beachtung von (1, a03) weist man nach, daß (1, a02) tatsächlich die Differentialgleichung (1, a01) befriedigt. Die gesuchten Übergangsamplituden α_m^m ergeben sich aus der Forderung: $\psi = 0$ für $z = A \cos(2\pi x/a)$:

$$0 = e^{i\left\{\left(k_x + \frac{2\pi}{a} m\right)x - g_m \cdot A \cos \frac{2\pi}{a} x\right\}} + \sum_{(m')} \alpha_{m'}^m e^{i\left\{\left(k_x + \frac{2\pi}{a} m'\right)x + g_{m'} \cdot A \cos \frac{2\pi}{a} x\right\}}. \quad (1, a04)$$

Dividiert man (1, a04) durch $e^{ik_x x}$ und führt die Abkürzung $\xi = 2\pi x/a$ ein, so geht (1, a04) über in

$$0 = e^{i(m\xi - g_m \cdot A \cos \xi)} + \sum_{(m')} \alpha_{m'}^m e^{i(m'\xi + g_{m'} \cdot A \cos \xi)}, \quad (1, a05)$$

wodurch erreicht ist, daß die rechte Seite der Gleichung die Periode 2π hat. Die $\alpha_{m'}^m$ als Funktion der Wellung A sollen nun aus (1, a05) durch Taylor-Entwicklung nach Potenzen von A berechnet werden. Für $A = 0$ reduziert sich (1, a05) auf

$$0 = e^{im\xi} + \sum_{(m')} (\alpha_{m'}^m)_0 e^{im'\xi}.$$

Hieraus folgt wegen der Orthogonalität der $e^{im\xi}$ unmittelbar:

$$(\alpha_{m'}^m)_0 = -\delta_{m'}^m. \quad (1, a06)$$

Die Differentiation der Gleichung (1, a05) nach A ergibt:

$$0 = -ig_m \cos \xi e^{i(m\xi - g_m A \cos \xi)} + \sum_{(m')} \frac{\partial \alpha_{m'}^m}{\partial A} e^{i(m'\xi + g_{m'} A \cos \xi)} + \sum_{m'} \alpha_{m'}^m i g_{m'} \cos \xi \cdot e^{i(m'\xi + g_{m'} A \cos \xi)}. \quad (1, a07)$$

Setzt man hierin $A = 0$, so ergibt sich unter Beachtung von (1, a06):

$$0 = -2ig_m \cos \xi e^{im\xi} + \sum_{(m')} \left(\frac{\partial \alpha_{m'}^m}{\partial A}\right)_0 e^{im'\xi}.$$

Wegen der Orthogonalität der $e^{im\xi}$ folgt hieraus

$$\left(\frac{\partial \alpha_{m+1}^m}{\partial A}\right)_0 = \left(\frac{\partial \alpha_{m-1}^m}{\partial A}\right)_0 = i g_m; \quad \left(\frac{\partial \alpha_{m'}^m}{\partial A}\right)_0 = 0 \text{ sonst.} \quad (1, a 08)$$

Differenziert man (1, a 07) nach A , so erhält man

$$0 = -g_m^2 \cos^2 \xi e^{i(m\xi - g_m A \cos \xi)} + \sum_{(m')} \frac{\partial^2 \alpha_{m'}^m}{\partial A^2} e^{i(m'\xi + g_{m'} A \cos \xi)} + \\ + 2 \sum_{(m')} \frac{\partial \alpha_{m'}^m}{\partial A} i g_{m'} \cdot \cos \xi e^{i(m'\xi + g_{m'} A \cos \xi)} - \sum_{(m')} \alpha_{m'}^m g_m^2 \cos^2 \xi e^{i(m'\xi + g_{m'} A \cos \xi)}$$

Setzt man hierin unter Beachtung von (1, a 06), (1, a 08) $A = 0$, so erhält man

$$\sum_{(m')} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{m'}^m}{\partial A^2}\right)_0 e^{im'\xi} = 2 \cos \xi \{g_m \cdot g_{m+1} e^{i(m+1)\xi} + g_m \cdot g_{m-1} e^{i(m-1)\xi}\}. \quad (1, a 09)$$

Wegen der Orthogonalität der $e^{im\xi}$ ist daher

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \alpha_m^m}{\partial A^2}\right)_0 &= g_m (g_{m-1} + g_{m+1}); & \left(\frac{\partial^2 \alpha_{m+2}^m}{\partial A^2}\right)_0 &= g_m g_{m+1}; \\ \left(\frac{\partial^2 \alpha_{m-2}^m}{\partial A^2}\right)_0 &= g_m g_{m-1}; & \left(\frac{\partial^2 \alpha_{m'}^m}{\partial A^2}\right)_0 &= 0 \text{ sonst.} \end{aligned}\right\} \quad (1, a 10)$$

Aus (1, a 06), (1, a 08), (1, a 10) erhält man die mit der zweiten Potenz abbrechende Taylor-Entwicklung der $\alpha_{m'}^m$ nach Potenzen von A :

$$\left.\begin{aligned} \alpha_m^m &= -1 + \varepsilon_m = -1 + \frac{1}{2} g_m (g_{m-1} + g_{m+1}) A^2, \\ \alpha_{m+1}^m &= \alpha_{m-1}^m = i g_m A, \\ \alpha_{m+2}^m &= \frac{1}{2} g_m \cdot g_{m+1} A^2, & \alpha_{m-2}^m &= \frac{1}{2} g_m g_{m-1} A^2. \end{aligned}\right\} \quad (1, a 11)$$

Aus dem Verlauf der Rechnung erkennt man, daß allgemein bei schwacher Wellung A

$$\alpha_{m'}^m \text{ wie } A^{|m-m'|} \quad (1, a 12)$$

geht. Die Reihenentwicklung darf mit der zweiten Potenz abgebrochen werden, falls

$$|g_m A| \ll 1 \quad (1, a 13)$$

ist; d. h. falls die Wellung A der Fläche (1, 101) klein gegen die z -Komponente der Wellenlänge der in m -Richtung einfallenden Welle ist. Durch (1, a 13) ist der im Text fortgesetzt benutzte Begriff der schwachen Wellung A

exakt definiert. Da $A = 4,5 \cdot 10^{-10}$ cm ist, so ist im vorliegenden Falle nach (1, 608) für nicht zu steilen Einfall

$$|g_0 A| = 0,16. \quad (1, a 14)$$

Daher ist (1, a 13) für nicht zu steilen Einfall und nicht zu hohe Nummern m erfüllt. Steiler Einfall lag jedoch bei den Sternschen Versuchen nicht vor; und die α_m^m mit hohen Nummern interessieren nicht, weil nach Formel (2, 201) des Teiles II diese α_m^m stets in der Kombination $r_m \alpha_m^m$ vorkommen und die r_m unter Beachtung von (1, 409), (1, 608) für hohe Nummern m exponentiell verschwinden. Da in der Taylor-Entwicklung der α_m^m nur gerade oder nur ungerade Potenzen auftreten, so darf sie, ohne daß ein großer Fehler begangen wird, auch dann abgebrochen werden, wenn $|g_m A|$ nicht mehr $\ll 1$ ist, sondern etwa $< 1/2$ ist (vgl. die Entwicklung von $\sin x$ für $x < 1/2$). Die Formeln (1, a 11) wurden, von der Optik ausgehend, schon vom Lord Rayleigh¹⁾ abgeleitet. Da diese Formeln hier sogleich auf den Fall des Kreuzgitters verallgemeinert werden sollen, was bei Lord Rayleigh nicht geschieht, so wurde ihre Ableitung noch einmal angegeben.

b) *Kreuzgitter*. Hier ist die Verwendung von Doppelindizes erforderlich. Es ist daher die Differentialgleichung (1, a 01) durch den Ansatz

$$\begin{aligned} \psi = e^{i \left\{ \left(k_x + \frac{2\pi}{a} m \right) x + \left(k_y + \frac{2\pi}{a} n \right) y - g_{mn} z \right\}} + \\ + \sum_{m', n'} \alpha_{m' n'}^{m n} e^{i \left\{ \left(k_x + \frac{2\pi}{a} m' \right) x + \left(k_y + \frac{2\pi}{a} n' \right) y + g_{m' n'} z \right\}} \end{aligned} \quad (1, a 15)$$

mit g_{mn} aus (1, 903) zu lösen und die $\alpha_{m' n'}^{m n}$ aus der Randbedingung: $\psi = 0$ auf der Fläche (1, 101) zu bestimmen. Diese Rechnung, die mit viel Schreibarbeit verbunden ist, verläuft gedanklich wie die soeben gebrachte. Sie liefert:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{mn}^{mn} &= -1 + \frac{1}{2} g_{mn} (g_{m-1, n} + g_{m, n-1} + g_{m+1, n} + g_{m, n+1}) A^2, \\ \alpha_{m-1, n}^{mn} &= \alpha_{m, n-1}^{mn} = \alpha_{m+1, n}^{mn} = \alpha_{m, n+1}^{mn} = i g_{mn} A, \\ \text{und allgemein} \quad \alpha_{m' n'}^{mn} &\sim A^{|m-m'| + |n-n'|}. \end{aligned} \right\} \quad (1, a 16)$$

Falls g_{mn} reell ist, erfüllen die $\alpha_{m' n'}^{mn}$ den Energiesatz

$$\sum_{(m', n')} \alpha_{m' n'}^{mn} \cdot \alpha_{m' n'}^{mn*} (g_{m' n'} + g_{m' n'}^*) = 2 \cdot g_{mn}, \quad (1, a 17)$$

¹⁾ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **79**, 399–416, 1907.

der genau wie (1, 306) zu interpretieren ist. Daher ist

$$w_{m'n'}^{mn} = \frac{g_{m'n'} + g_{m'n'}^*}{2 \cdot g_{mn}} \cdot \alpha_{m'n'}^{mn} \cdot \alpha_{m'n'}^{mn*} \quad (1, a18)$$

die Übergangswahrscheinlichkeit für ein Teilchen, bei der Reflexion an der gewellten Spiegelfläche (1, 101) von der (m, n) -Richtung in die (m', n') -Richtung überzugehen. Wenn (m, n) zu (1, 0) benachbart ist, so wird nach (1, a17), (1, a18) speziell

$$w_{mn}^{10} = g_{mn} g_{10} \cdot A^2 \quad \text{für reelles } g_{mn}; \quad w_{mn}^{10} = 0 \quad \text{sonst,} \quad (1, a19)$$

wie in (4, 202) von Teil IV gebraucht werden wird.

Hamburg, Institut f. Theoretische Physik der Hansischen Universität,
Oktober 1941.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
H. GEIGER

118. BAND. 11. UND 12. HEFT

MIT 38 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 25. FEBRUAR 1942)



SPRINGER-VERLAG, BERLIN

1942

So einfach wird der Stabilisator angewendet:



Der tragbarste Spannungsregler
und Spannungsteiler

STABILOVOLT GMBH



Maßstäbe

auf Glas u. jedem anderen Material
in größter Präzision

**Okularmikrometer, Objekt-
mikrometer, Stufenmikrometer,
Beugungsgitter, Strichplatten
für Fernrohre, Fadenkreuze,
Distanzkreuze**

Über 30jährige Erfahrung in der Herstellung
von Spezialteilungen nach jeder Angabe

Albert Saß

Berlin-Steglitz

Filandastraße 32 - Fernsprecher 73 48 30

Promovierte Physiker u. Diplomingenieure
der Fachrichtung Elektronenröhren und Hochfrequenz-
technik für sofort oder später zur Mitarbeit an
Forschungs- und Entwicklungsaufgaben gesucht. Für
die ausgeschriebenen Posten kommen sowohl an
selbständige Arbeit gewöhnliche als auch jüngere Herren
in Frage. Bewerbungen mit Angabe der bisherigen
Tätigkeit, des Hauptinteressengebietes und der Ge-
haltsansprüche sind zu richten an Studiengesellschaft
für Elektronengeräte m. b. H., Hamburg-Stellingen,
Vogt-Kölln-Straße 30

Großes Leichtmetallwerk im Ausland sucht
jungen Physiker, der Interesse hat an
der Einarbeitung in der Betriebskontrolle
und in der praktischen Wärmetechnik, beides
verbunden mit modernstem Meßwesen.
(Kennwort: Betriebskontrolle.)
Bewerbungen mit Angabe der Gehaltsan-
sprüche und des frühesten Eintrittstermins
unter: Hansa Leichtmetall Aktiengesellschaft
Berlin W 9, Lennéstraße 3.

Zur Zeit ist Anzeigen-

Preisliste Nr. 3 gültig

Dr. Carl Leiss, Berlin-Steglitz

Feuerbachstraße 26 (frühere Feldstraße 10)

Physikalisch-optische Instrumente



Quarz-Spektrograph (Modell B)

wie
**Spektral - Apparate, Spektrometer,
Spektrographen mit Glas-, Quarz-
und Fluorit-Optik,
Monochromatoren für das sichtbare,
ultraviolette und ultrarote Gebiet,
Röntgen-Spektrographen und -Röhren
nach Prof. M. Siegbahn,
Linsen und Prismen usw. aus Glas, Quarz,
Fluorit, Kalkspat usw. zu billigsten
Preisen**

GEIGER-MÜLLER

ZÄHL- ROHRE

Original-Pressler nach Zeidler
Normalisierte Typen
für Strahlenforschung

Zeitschrift für Instrumentenkunde Heft 3/1938

OTTO PRESSLER-LEIPZIG C1

Aus der Art der Berechnung der c_m aus (2, 201) wird sich später die Endformel (2, 223) unmittelbar auf den Fall des Kreuzgitters verallgemeinern lassen. Da es nicht möglich ist, ohne vereinfachende Annahmen aus (2, 201) gebrauchsfertige Formeln für die c_m zu erhalten, beschränke man sich genau wie in Teil I auch hier auf den bei Stern vorliegenden Fall der schwachen Wellung A der Fläche (1, 101)¹⁾. Man fasse die $\alpha_{m'}$ und c_m (und daher auch die a_m, b_m) zunächst als reine Funktionen von A auf: $\alpha_{m'} = \alpha_{m'}^m(A)$, $c_m = c_m^m(A)$, $a_m = a_m^m(A)$, $b_m = b_m^m(A)$. Im Grenzfalle $A = 0$ ($\rightarrow \alpha_{m'}^m(0) = -\delta_{m'}^m$) hat (2, 201) ersichtlich die Lösung

$$c_0(0) = -\frac{D_0}{1+r_0}; \quad c_m(0) = 0 \quad \text{für } m \neq 0. \quad (2, 202)$$

Daher wird unter Benutzung von (2, 102), (2, 202)

$$a_0(0) = R_0 + d_0 \cdot c_0(0) = R_0 - \frac{D_0 \cdot d_0}{1+r_0}; \quad a_m(0) = 0 \quad \text{für } m \neq 0. \quad (2, 203)$$

Drückt man die rechte Seite dieser Gleichung mittels (1, 409) durch g_0, k_0 und H aus, so erhält man

$$a_0(0) = \frac{i k_0 + g_0 \cdot \operatorname{ctg}(g_0 H)}{i k_0 - g_0 \cdot \operatorname{ctg}(g_0 H)}; \quad (2, 204)$$

$$\rightarrow |a_0(0)| = 1, \quad (2, 205)$$

wie aus Gründen der Energieerhaltung vorausgesagt werden konnte.

Der nächstliegende Weg wäre, die c_m aus (2, 201) unter Beachtung von (2, 202), (1, a 11), (1, a 12) mittels Taylor-Entwicklung nach Potenzen von A zu entwickeln. Diese Lösungsmethode, deren Durchführung dem Leser überlassen bleiben mag, versagt leider in dem besonders interessierenden Fall $|1+r_m| \ll 1$ ($m = 0, \pm 1, \dots$). Denn in den Gliedern höherer Ordnung treten Nenner von der Gestalt $1+r_m$ auf, die die Potenzreihenentwicklung für $r_m \sim -1$ divergent und somit wertlos machen, die aber gleichzeitig auf diesem formalen Wege zeigen, daß hier eine Anomalie vorliegt. Diese Nenner $1+r_m$ treten dadurch in der Rechnung auf, daß die Unbekannte $c_{m'}$ in (2, 201) ersichtlich mit dem Faktor $1-r_{m'} \alpha_{m'}^{m'}$ behaftet ist, der wegen $\alpha_{m'}^{m'} \sim -1$ bei schwacher Wellung A gleich $1+r_{m'}$ ist.

Wir werden uns bei der rechnerischen Behandlung dieser Anomalien allein auf den in Teil I behandelten Fall $m = 1$, d.h. $r_1 \sim -1$ beschränken. Denn uns interessiert in erster Linie die Intensität des regulär reflektierten Strahles; und der Fall $r_m \sim -1$ macht sich für $|m| > 1$ nicht in einer merkbaren Anomalie im Intensitätsverlauf des regulär reflektierten Strahles

¹⁾ Exakte Definitionen des Begriffes „Schwache Wellung A “ siehe (1, a 13). Vgl. hierzu Anm. 1, S. 659.

bemerkbar. Dies wäre eigentlich durch eine eingehende Rechnung nachzuweisen, kann jedoch einfacher folgendermaßen auf anschaulichem Wege eingesehen werden: Im Falle $r_m \sim -1$ tritt nach Teil I eine anomale Intensitätsanreicherung des Strahles m ein. Diese macht sich wegen der Wechselwirkung zwischen Strahl m und Strahl 0 theoretisch auch im Intensitätsverlauf von Strahl 0 bemerkbar. Da die Größe dieser Wechselwirkung ersichtlich proportional der in (1, a11) errechneten Übergangsamplitude $\alpha_0^m \sim A^{|m|}$ bei schwacher Wellung A ist, so kann die durch eine anomale Intensitätsanreicherung des Strahles m mit $|m| > 1$ verursachte Anomalie im Intensitätsverlauf des regulär reflektierten Strahles als klein gegen die von Strahl 1 bzw. -1 verursachte Anomalie vernachlässigt werden. Der Fall $r_{-1} \sim -1$ ist ersichtlich dem Falle $r_1 \sim -1$ gleichberechtigt.

Um das Gleichungssystem (2, 201) im Falle $|1 + r_1| \ll 1$ zu lösen, setze man unter Einführung der nach (1, a11) in A quadratisch kleinen Größe $\varepsilon_m = 1 + \alpha_m^m$ voraus,

$$\left. \begin{array}{l} \text{daß } |1 + r_1| \text{ von der Größenordnung der in } A \text{ quadratisch} \\ \text{kleinen Glieder } |\varepsilon_m| \text{ oder kleiner ist,} \end{array} \right\} \quad (2, 206)$$

ferner

$$\text{daß außer für } m = 1 \text{ kein anderer Ausdruck } |1 + r_m| \ll 1 \text{ ist.} \quad (2, 207)$$

Die Voraussetzung (2, 207) verlangt also, daß nicht gleichzeitig zwei verschiedene Strahlen eine anomale Intensitätsanreicherung erfahren sollen. Sie ist bei den Sternschen Versuchen erfüllt, mit Ausnahme des Falles: Einfallswinkel ζ und Drehwinkel φ gleichzeitig $\sim 0^\circ$ (d. h. $k_x \sim 0$, $k_z \sim 0$), weil hier nach Fig. 2 von Teil I die beiden durch (1, 105) und (1, 107) gegebenen Dellen sich stark nähern und daher gleichzeitig $|1 + r_{10}| \ll 1$, $|1 + r_{-10}| \ll 1$ ist. Wir werden in Abschnitt 3 die unter Voraussetzung (2, 207) sogleich herzuleitenden Formeln (2, 225) bis (2, 307) für Dellenbreite und Dellentiefe trotzdem auf den Fall $\zeta \sim 0^\circ$, $\varphi \sim 0^\circ$ anwenden, weil die rechnerische Behandlung dieses Sonderfalles in Abschnitt 4 die Zulässigkeit dieses Verfahrens ergeben wird.

Wegen (2, 206), (2, 207), (1, a11) ist dann

$$\left. \begin{array}{l} r_m \alpha_m^m - 1 = - (1 + r_m - r_m \varepsilon_m) \text{ von zweiter oder höherer} \\ \text{Ordnung klein in } A \text{ für } m = 1, \text{ und von der Größenordnung } 1 \\ \text{für } m \neq 1. \end{array} \right\} \quad (2, 208)$$

Nach diesen Vorbereitungen löse man das Gleichungssystem (2, 201) unter der zunächst unbewiesenen Annahme,

$$\left. \begin{array}{l} \text{daß bei schwacher Wellung } A \text{ der Fläche (1, 101) die ge-} \\ \text{suchten } c_m \text{ sich wie } A^{|m-1|-1} \text{ verhalten.} \end{array} \right\} \quad (2, 209)$$

Zu dem Zwecke denke man sich das Gleichungssystem (2, 201) in zwei Teile zerlegt: 1. in die drei zu den Indizes $m' = 0, 1, 2$ gehörigen Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} 0 &= D_0 \alpha_0^0 - c_0 + \sum_{(m)} c_m r_m \alpha_0^m, \\ 0 &= D_0 \alpha_1^0 - c_1 + \sum_{(m)} c_m r_m \alpha_1^m, \\ 0 &= D_0 \alpha_2^0 - c_2 + \sum_{(m)} c_m r_m \alpha_2^m, \end{aligned} \right\} \quad (2, 210)$$

2. in den Rest. Denkt man sich unter Beachtung von (2, 208), (2, 209), (1, a12) in allen Gleichungen (2, 201) — speziell also in (2, 210) — die c_m und α_m^m durch A ausgedrückt und behält dann wegen schwacher Wellung A in jeder einzelnen Gleichung nur die Glieder der niedrigst auftretenden Potenz in A bei, so reduzieren sich die Gleichungen (2, 210) auf

$$\left. \begin{aligned} 0 &= D_0 \alpha_0^0 + c_0 (r_0 \alpha_0^0 - 1) + c_1 r_1 \alpha_0^1, \\ 0 &= D_0 \alpha_1^0 + c_0 r_0 \alpha_1^0 + c_1 (r_1 \alpha_1^1 - 1) + c_2 r_2 \alpha_1^2, \\ 0 &= c_1 r_1 \alpha_2^1 + c_2 (r_2 \alpha_2^2 - 1). \end{aligned} \right\} \quad (2, 211)$$

Die Lösung dieses Systems von drei linearen Gleichungen für die drei Unbekannten c_0, c_1, c_2 ergibt sich unmittelbar zu

$$\left. \begin{aligned} c_0 &= -\frac{D_0 \alpha_0^0}{r_0 \alpha_0^0 - 1} + \frac{D_0 \alpha_0^0 \alpha_1^0 r_1}{\left\{ 1 - \alpha_1^1 r_1 - \frac{\alpha_1^0 \alpha_0^1}{1 - \alpha_0^0 r_0} r_0 r_1 - \frac{\alpha_2^0 \alpha_1^0}{1 - \alpha_2^0 r_2} r_2 r_1 \right\} (r_0 \alpha_0^0 - 1)^2}, \\ c_1 &= \frac{D_0 \alpha_1^0}{\left\{ 1 - \alpha_1^1 r_1 - \frac{\alpha_1^0 \alpha_0^1}{1 - \alpha_0^0 r_0} r_0 r_1 - \frac{\alpha_2^0 \alpha_1^0}{1 - \alpha_2^0 r_2} r_2 r_1 \right\} (1 - \alpha_0^0 r_0)}, \\ c_2 &= c_1 \frac{r_1 \alpha_2^1}{1 - \alpha_2^0 r_2}. \end{aligned} \right\} \quad (2, 212)$$

Ein Vergleich von (2, 212) mit (1, 501) zeigt, daß (1, 501) nur qualitativ richtig war. Die Lösungen (2, 212) werden unten wesentlich vereinfacht; sie haben wegen (2, 208), (1, a 11), (1, a 12) tatsächlich die Eigenschaft (2, 209). Die übrigen c_m erhält man durch schrittweises Einsetzen von (2, 212) in die übrigen Gleichungen des Systems (2, 201). Zunächst c_{-1} bzw. c_3 durch Einsetzen von (2, 212) in die zu den Indizes $m' = -1$ bzw. $m' = 3$ gehörigen Gleichungen unter Streichung aller Summanden von höherer als erster Ordnung in A . Dann reduziert sich z. B. die zu $m' = -1$ gehörige Gleichung

$$0 = D_0 \alpha_{-1}^0 - c_{-1} + \sum_{(m)} c_m r_m \alpha_{-1}^m$$

auf

$$0 = D_0 \alpha_{-1}^0 + c_{-1} (r_{-1} \alpha_{-1}^{-1} - 1) + c_0 r_0 \alpha_{-1}^0 + c_1 r_1 \alpha_{-1}^1. \quad (2, 213)$$

Hiermit ist c_{-1} durch bekannte Größen (2, 212) ausgedrückt und hat wegen (2, 208), (1, a12) die Eigenschaft (2, 209). Genau so verfährt man mit c_3 . Die Fortsetzung dieses Verfahrens ergibt schrittweise aus den weiteren Gleichungen (2, 201) unmittelbar die übrigen c_m in der durch (2, 209) behaupteten Größenordnung in A .

Da es gelang, unter der Annahme (2, 209) eine Lösung von (2, 201) anzugeben, und da die Lösung eines linearen Gleichungssystems stets eindeutig ist, so hat sich nachträglich die Annahme (2, 209) als berechtigt erwiesen, und die angeführten Werte (2, 212) sind tatsächlich in nullter Näherung die Lösungen von (2, 201) unter den Voraussetzungen (2, 206), (2, 207).

Wegen dieser nur näherungsweisen Gültigkeit darf in dem Ausdruck (2, 212) für c_0 gesetzt werden: 1. $\alpha_0^0 = -1$; 2. nach (2, 206): $1 - \alpha_1^1 r_1 = 1 + r_1 - \varepsilon_1 r_1 = 1 + r_1 + \varepsilon_1$; 3. nach (2, 207): $1/(1 - \alpha_m^m r_m) = 1/(1 + r_m)$ für $m = 0, 2$. Dann erhält man

$$\{c_0\}_{r_1 \sim -1} = -\frac{D_0}{1+r_0} + \frac{D_0 \alpha_1^0 \alpha_0^1 r_1}{\left\{1+r_1+\varepsilon_1 - \frac{\alpha_1^0 \alpha_0^1}{1+r_0} r_0 r_1 - \frac{\alpha_1^2 \alpha_2^1}{1+r_2} r_2 r_1\right\} (1+r_0)^2}.$$

Aus demselben Grunde darf man hier den Ausdruck r_1 direkt gleich -1 setzen mit Ausnahme des ersten Terms im Nenner. Führt man schließlich mittels (2, 202) die Abkürzung $c_0(0)$ ein, so wird

$$\{c_0\}_{r_1 \sim -1} = c_0(0) - \frac{D_0}{(1+r_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1^0 \cdot \alpha_0^1}{\left\{1+r_1+\varepsilon_1 + \frac{\alpha_1^0 \alpha_0^1 r_0}{1+r_0} + \frac{\alpha_1^2 \alpha_2^1 r_2}{1+r_2}\right\}}. \quad (2, 214)$$

Da nach (1, a11) bei schwacher Wellung A

$$\alpha_1^0 \alpha_0^1 = -g_0 g_1 A^2, \quad \alpha_1^2 \alpha_2^1 = -g_2 g_1 A^2, \quad \varepsilon_1 = 1 + \frac{g_0 + g_2}{2} \frac{A^2}{2}$$

ist, so ist bei der hier durchgeführten Genauigkeit

$$\varepsilon_1 = -\frac{1}{2} (\alpha_1^0 \alpha_0^1 + \alpha_1^2 \alpha_2^1). \quad (2, 215)$$

Drückt man das in (2, 214) auftretende Glied ε_1 mittels (2, 215) durch die α_m^m aus, so erhält man

$$\{c_0\}_{r_1 \sim -1} = c_0(0) - \frac{D_0}{(1+r_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1^0 \alpha_0^1}{\left\{1+r_1 + \frac{1}{2} \frac{r_0-1}{r_0+1} \frac{\alpha_1^0 \alpha_0^1}{\alpha_1^0 \alpha_0^1} + \frac{1}{2} \frac{r_2-1}{r_2+1} \frac{\alpha_1^2 \alpha_2^1}{\alpha_1^2 \alpha_2^1}\right\}}$$

oder unter Einführung der für das Folgende wichtigen Größen

$$x_m = \frac{1}{2} \frac{r_m-1}{r_m+1} \alpha_1^m \cdot \alpha_m^1 = -\frac{1}{2} \frac{r_m-1}{r_m+1} g_m g_1 A^2 \quad \text{für } m = 0, 2, \quad (2, 216)$$

$$\{c_0\}_{r_1 \sim -1} = c_0(0) - \frac{D_0}{(1+r_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1^0 \cdot \alpha_0^1}{1+r_1+x_0+x_2}. \quad (2, 217)$$

Unter Benutzung von (2, 102), (2, 203) ergibt sich für die uns interessierende Amplitude $\{a_0\}_{r_1 \sim -1}$ im ersten Medium

$$\begin{aligned}\{a_0\}_{r_1 \sim -1} &= R_0 + d_0 \left\{ c_0(0) - \frac{D_0}{(1+r_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1^0 \alpha_0^1}{1+r_1+x_0+x_2} \right\} \\ &= a_0(0) - \frac{D_0 \cdot d_0}{(1+r_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1^0 \alpha_0^1}{1+r_1+x_0+x_2}, \\ \{a_0\}_{r_1 \sim -1} &= a_0(0) \left\{ 1 - \frac{1}{a_0(0)} \cdot \frac{D_0 \cdot d_0}{(1+r_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1^0 \alpha_0^1}{1+r_1+x_0+x_2} \right\}. \quad (2, 218)\end{aligned}$$

Dieses Resultat läßt sich wegen der sogleich zu beweisenden, etwas fremdartig anmutenden Relation

$$\Re \left(\frac{r_0 - 1}{r_0 + 1} \right) = \frac{1}{a_0(0)} \cdot \frac{D_0 \cdot d_0}{(1+r_0)^2} \quad (2, 219)$$

bedeutend vereinfachen. Zum Beweise von (2, 219) denke man sich r_0 , D_0 , d_0 mittels (1, 409) und $a_0(0)$ mittels (2, 204) durch g_0 , k_0 , H ausgedrückt und in (2, 219) eingesetzt. Dann geht, wie man sofort verifiziert, (2, 219) in eine Identität über. Ersetzt man daher im zweiten Term der rechten Seite von (2, 218)

$$\frac{1}{a_0(0)} \cdot \frac{D_0 d_0}{(1+r_0)^2} \text{ durch } \Re \left(\frac{r_0 - 1}{r_0 + 1} \right),$$

so wird

$$\{a_0\}_{r_1 \sim -1} = a_0(0) \left\{ 1 - \Re \left(\frac{r_0 - 1}{r_0 + 1} \right) \cdot \frac{\alpha_1^0 \alpha_0^1}{1+r_1+x_0+x_2} \right\}.$$

Da $\alpha_1^0 \alpha_0^1 = -g_0 g_1 A^2$ rein reell ist, so kann es in den davorstehenden Realteil gezogen werden. Daher wird unter Benutzung von (2, 216)

$$\{a_0\}_{r_1 \sim -1} = a_0(0) \cdot \left\{ 1 - \frac{2 \Re(x_0)}{1+r_1+x_0+x_2} \right\}. \quad (2, 220)$$

Da bei kleiner Variation von $\mathfrak{f}^{(e)}$ der Strahl 1 auch in der Nähe der Stelle $r_1 = -1$ totalreflektiert wird, so hat r_1 hier die Form $r_1 = e^{i\varrho_1}$ (ϱ_1 reell). Da nach (1, 504) bei $r_1 \sim -1$ sicher

$$\varrho_1 = (2\nu + 1)\pi + \eta_1 \text{ mit } \eta_1 \ll 1, \text{ reell, } \nu \text{ ganz} \quad (2, 221)$$

bzw. unter Verwendung der beim Kreuzgitter auftretenden Doppelindizes

$$\varrho_{10} = (2\nu + 1)\pi + \eta_{10} \text{ mit } \eta_{10} \ll 1, \text{ reell; } \nu \text{ ganz} \quad (2, 222)$$

gesetzt werden kann, so erhält man $r_1 = -e^{i\eta_1} \rightarrow -1 - i\eta_1$, wenn Glieder in η_1^2, \dots wegen ihrer Kleinheit vernachlässigt werden. Somit wird $1+r_1 = -i\eta_1$ rein imaginär, falls $r_1 \sim -1$ ist. Zerlegt man daher in (2, 220) den Nenner der rechten Seite in Real- und Imaginärteil, so ergibt sich

$$\{a_0\}_{r_1 \sim -1} = a_0(0) \left\{ 1 - \frac{2 \Re(x_0)}{\Re(x_0 + x_2) + i[\Im(x_0 + x_2) - \eta_1]} \right\}. \quad (2, 223)$$

Wesentlich ist, daß (2, 223) und die hieraus noch herzuleitenden Formeln (2, 225) bis (2, 307) für Dellenbreite und Dellentiefe noch für den

in (2, 207) ausgeschlossenen Fall $r_0 \sim -1$ gültig bleiben. Der Beweis hierfür läßt sich leicht führen, solange r_0 nicht beliebig nahe bei -1 liegt, sondern $|1 + r_0|$ bestenfalls die Größenordnung der in \mathcal{A} linear kleinen Glieder $|\alpha_{m+1}^m|$, $|\sqrt{\varepsilon_m}|$, ... hat. Da für $r_0 \sim -1$ der Ausdruck $1 - \alpha_0^0 r_0 = 1 + r_0 - \varepsilon_0 r_0 \sim 1 + r_0 + \varepsilon_0$ mit quadratisch kleinem ε_0 ist, so darf auch jetzt noch in (2, 212) $1/(1 - \alpha_0^0 r_0)$ durch $1/(1 + r_0)$ ersetzt werden; und da bei den übrigen Umformungen, die vom Wert (2, 212) für c_0 zum Wert (2, 223) für $\{a_0\}_{r_1 \sim -1}$ führten, niemals die Voraussetzung $r_0 \neq -1$ benutzt wurde, so braucht nur noch nachgewiesen zu werden, daß die Werte (2, 212) und die nach der Methode der S. 664 errechneten Werte der übrigen c_m auch für $r_0 \sim -1$ die Voraussetzung (2, 209) erfüllen, auf Grund derer bei schwacher Wellung \mathcal{A} das Gleichungssystem (2, 201) auf das System (2, 211) reduziert werden durfte. Dies ist trotz der in (2, 212) auftretenden Nenner $1 - \alpha_0^0 r_0 (\sim 1 + r_0)$ der Fall, weil diese Nenner stets in der Kombination $D_0/(1 + r_0)$ auftreten und weil nach (1, 405), (1, 408) für Reflexionsvermögen $|r_0|^2 = 1$ die Durchlässigkeit $|D_0|^2$ der ebenen Trennfläche verschwindet und der Quotient $D_0/(1 + r_0) = -c_0(0)$ aus Gründen der Energieerhaltung nicht groß gegen 1 ausfallen kann.

Der Fall, daß $|1 + r_0|$ klein gegen die in \mathcal{A} linearen Glieder, also nach (1, a14) etwa klein gegen $1/7$ wird, ist uninteressant, weil aus $|1 + r_0| \ll 1/7 \rightarrow |r_0|^2 - 1 \ll 0,3$ folgen würde, und dies nach Fig. 5 nur für extrem kleine, von Stern nicht ausgemessene Einfallswinkel ζ der Fall wäre.

b) *Übergang zum Kreuzgitter.* Beim Übergang zum Kreuzgitter müßten überall Doppelindizes Verwendung finden. Man hätte dann das System (2, 104) im Falle $r_{10} \sim -1$ unter der Annahme $c_{mn} \sim \mathcal{A}^{|m-1| + |n|-1}$ lösen können. An die Stelle von (2, 211) wären fünf entsprechende lineare Gleichungen für die fünf Unbekannten c_{00} , c_{10} , c_{11} , c_{20} , c_{1-1} getreten. Die Rolle der Richtung 0 hätte (0, 0), die der Richtung 1 hätte (1, 0) und die Rolle der Richtung 2 hätten in völlig symmetrischer Weise die drei Richtungen (1, 1), (2, 0), (1, -1) übernommen; d. h. die zu (1, 0) benachbarten Richtungen mit Ausnahme von (0, 0). Wie eine aus Gründen der Raumersparnis hier nicht mitzuteilende Durchrechnung ergibt, bewirkt dies, daß man den Wert $\{a_{00}\}_{r_{10} \sim -1}$ aus dem Wert (2, 223) durch Ersetzen von η_1 durch η_{10} , x_0 durch x_{00} , x_2 durch $x_{11} + x_{20} + x_{1-1}$ erhält, wobei entsprechend (2, 216) definiert ist:

$$x_{mn} = \frac{1}{2} \frac{r_{mn} - 1}{r_{mn} + 1} \alpha_{10}^{mn} \cdot \alpha_{mn}^{10} = -\frac{1}{2} \frac{r_{mn} - 1}{r_{mn} + 1} g_{mn} g_{10} \mathcal{A}^2$$

$$\text{für } (m, n) = (0, 0), (1, 1), (2, 0), (1, -1). \quad (2, 224)$$

Daher wird

$$\{a_{00}\}_{r_{10} \sim -1} = a_{00}(0) \left\{ 1 - \frac{2 \operatorname{Re}(x_{00})}{\operatorname{Re}(x_{00} + x_{11} + x_{20} + x_{1-1}) + i[\operatorname{Im}(x_{00} + x_{11} + x_{20} + x_{1-1}) - \eta_{10}]} \right\}.$$

Folglich ergibt sich mit Rücksicht auf (2, 205) für die gesuchte Intensität des regulär reflektierten Strahles in der Nähe der Stelle $\eta_{10} \sim 0$ (d. h. $r_{10} \sim -1$):

$$\{|a_{00}|^2\}_{r_{10} \sim -1} = \frac{\{\eta_{10} - \operatorname{Im}(x_{11} + x_{20} + x_{1-1} + x_{00})\}^2 + \{\operatorname{Re}(x_{11} + x_{20} + x_{1-1} - x_{00})\}^2}{\{\eta_{10} - \operatorname{Im}(x_{11} + x_{20} + x_{1-1} + x_{00})\}^2 + \{\operatorname{Re}(x_{11} + x_{20} + x_{1-1} + x_{00})\}^2}. \quad (2, 225)$$

Die Formel (2, 225) wird nun eingehend diskutiert werden.

3. Diskussion der Dellen-gestalt.

a) Die Tiefe der Dellen. α) Kreuzgitter. Zerlegt man den zufolge (2, 224) in (2, 225) auftretenden Ausdruck $(r_{mn} - 1)/(r_{mn} + 1)$ in Real- und Imaginärteil, so erhält man

$$\frac{r_{mn} - 1}{r_{mn} + 1} = \frac{r_{mn} r_{mn}^* - 1 + 2i \operatorname{Im}(r_{mn})}{|r_{mn} + 1|^2}.$$

Da auf Grund von (1, 409) stets $r_{mn} r_{mn}^* = 1$ für $g_{mn}^2 > 0$, $k_{mn}^2 < 0$ und $\operatorname{Im}(r_{mn}) = 0$ für $g_{mn}^2 < 0$, $k_{mn}^2 < 0$ ist, so haben wegen $g_{10}^2 > 0$ die Realteile der durch (2, 224) definierten Größen x_{mn} die Eigenschaft

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{Re}(x_{mn}) &= -\frac{1}{2} \frac{r_{mn} r_{mn}^* - 1}{|r_{mn} + 1|^2} g_{mn} g_{10} A^2 > 0 & \text{für } k_{mn}^2 > 0, \\ \operatorname{Re}(x_{mn}) &= 0 & \text{für } k_{mn}^2 < 0. \end{aligned} \right\} \quad (2, 301)$$

Deshalb ist

$$\{\operatorname{Re}(x_{11} + x_{20} + x_{1-1} - x_{00})\}^2 \leq \{\operatorname{Re}(x_{11} + x_{20} + x_{1-1} + x_{00})\}^2, \quad (2, 302)$$

wobei das Gleichheitszeichen fortgelassen werden darf, da sogleich gezeigt werden wird, daß $\operatorname{Re}(x_{00})$ stets > 0 ist.

Da bei einer kleinen Änderung von $\mathfrak{f}^{(e)}$ die x_{mn} praktisch konstant bleiben, so kann hierbei $\{|a_{00}|^2\}_{r_{10} \sim -1}$ in (2, 225) als reine (reelle) Funktion von η_{10} aufgefaßt werden. Sie hat wegen (2, 302) an der Stelle

$$\eta_{10} = \operatorname{Im}(x_{11} + x_{20} + x_{1-1} + x_{00}) \quad (2, 303)$$

ein scharfes Minimum (Delle), von welchem sie nach beiden Seiten hin steil zum Werte 1 ansteigt (Fig. 4). Der Wert von $|a_{00}|^2$ am Minimum (2, 303) ist

$$J_{00} = \frac{\{\operatorname{Re}(x_{11} + x_{20} + x_{1-1} - x_{00})\}^2}{\{\operatorname{Re}(x_{11} + x_{20} + x_{1-1} + x_{00})\}^2} < 1 \quad (2, 304)$$

(J_{00} = Intensität des regulär reflektierten Strahles am Ort der Delle).
Unter Einführung der reellen positiven Größe τ

$$\tau = \frac{\operatorname{Re}(x_{00})}{\operatorname{Re}(x_{11} + x_{20} + x_{1-1})} \quad (2, 305)$$

nimmt J_{00} die Form an

$$J_{00} = \left(\frac{\tau - 1}{\tau + 1} \right)^2 < 1 \quad (2, 306)$$

Da sich beim Einsetzen von (2, 301) in (2, 304) der Faktor A^2 forthebt, so ist bei schwacher Wellung A die Tiefe der Delle $1 - J_{00}$ unabhängig von der Wellung A der Fläche (1, 101).

Da dies speziell auch im Falle $A = 0$ gelten sollte, so steht dieses Resultat scheinbar im Widerspruch zu (2, 205). Dieser vermeintliche Widerspruch löst sich dadurch auf, daß der Fall $A = 0$ beim Einsetzen von (2, 301) in (2, 304) ausgeschlossen werden muß, weil (2, 304) für $A = 0$ den unbestimmten Wert $J_{00} = 0/0$ annehmen würde. Hierzu ist noch folgendes zu sagen: Denkt man sich in (2, 225) mittels (2, 224) die x_{mn} durch A ausgedrückt, so kann man in (2, 225) die Größe $\{|a_{00}|^2\}_{r_{10} \sim -1}$ als Funktion der beiden Variablen η_{10}

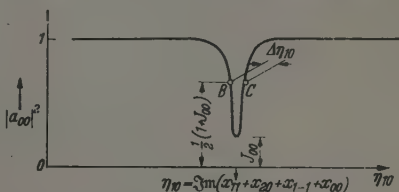


Fig. 4. Verlauf von $|a_{00}|^2$ als Funktion von η_{10} auf Grund von (2, 225).

und A auffassen. Diese Funktion hat im Nullpunkt ($\eta_{10} = 0$, $A = 0$) eine Singularität von der Art, daß der Wert der Funktion im Nullpunkt abhängig ist von dem Wege in der (η_{10}, A) -Ebene, auf welchem man sich ihm nähert. Kommt man ihm auf der Geraden $A = 0$ nahe, so strebt J_{00} gegen 1; nähert man sich ihm aber, wie es bei der Herleitung von (2, 304) geschah, auf der Parabel $\eta_{10} = 3m(x_{11} + x_{20} + x_{1-1} + x_{00})$, so erhält man den Wert $J_{00} < 1$ aus (2, 304). Eine solche Funktion kann an ihrer singulären Stelle bekanntlich nicht in eine Potenzreihe entwickelt werden. Daher konnte die auf S. 662 angedeutete Taylor-Entwicklung der c_{mn} (bzw. a_{mn}) nach Potenzen von A im Falle $r_{10} \sim -1$ nicht konvergieren. Aus demselben Grunde konnte Lennard-Jones keine konkrete Formel für die Dellentiefe erhalten, da die von ihm durchgeführte wellenmechanische Störungsrechnung im Prinzip nichts anderes als eine solche abbrechende Taylor-Entwicklung ist.

Um (2, 304) mit den experimentellen Daten aus Fig. 2 von Teil I vergleichen zu können, genügt es ersichtlich, sich auf Einfallswinkel $\zeta < 30^\circ$

und Drehwinkel $0^\circ \leq \varphi < 45^\circ$ zu beschränken. Aus (1, 603) erkennt man, daß in diesem Winkelbereich k_{11}^2 und $k_{20}^2 < 0$ sind, während k_{1-1}^2 und trivialerweise k_{00}^2 positiv ausfallen. Nach (2, 301) ist also $\operatorname{Re}(x_{11}) = 0$, $\operatorname{Re}(x_{20}) = 0$; $\operatorname{Re}(x_{1-1}) > 0$, $\operatorname{Re}(x_{00}) > 0$. Daher durfte in (2, 302) das Gleichheitszeichen fortgelassen werden. (2, 305) nimmt jetzt unter Beachtung von (2, 301) die Form an:

$$\tau = \frac{\operatorname{Re}(x_{00})}{\operatorname{Re}(x_{1-1})} = \frac{g_{00} \frac{1 - r_{00} r_{00}^*}{|1 + r_{00}|^2}}{g_{1-1} \frac{1 - r_{1-1} r_{1-1}^*}{|1 + r_{1-1}|^2}}. \quad (2, 307)$$

Man denke sich mittels (1, 409) in (2, 307) die r_{mn} durch die g_{mn} und k_{mn} ausgedrückt und diese Größen wiederum mittels (1, 603) durch ζ und φ ausgedrückt. Dann stellt (2, 307) die Größe τ als Funktion der beiden Winkel ζ und φ dar. Den Drehwinkel φ eliminiere man sodann mittels einer der beiden Bestimmungsgleichungen (1, 105) oder (1, 106) für den Dellenort, die man wegen (1, 603) in der Gestalt schreiben kann:

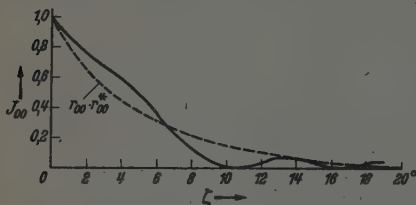


Fig. 5.

Verlauf von J_{00} und $r_{00} \cdot r_{00}^*$ als Funktion von ζ .

$$\left. \begin{aligned} 120 \cdot \sin^2 \zeta - 48 \sin \varphi \cos \zeta &= 0 \text{ (erste Delle);} \\ 120 \sin^2 \zeta - 48 \cdot \sin \varphi \cdot \cos \zeta &= -6 \text{ (zweite Delle).} \end{aligned} \right\} (2, 308)$$

Dann ist τ und nach (2, 306) die Intensität J_{00} des regulär reflektierten Strahles am Ort der Delle als reine Funktion des Einfallswinkels ζ dargestellt. Beschränkt man sich auf flachen Einfall und kleine Drehwinkel, so kann man in den Werten (1, 603) für k_{1-1} , g_{1-1} das Produkt $\cos \zeta \cdot \cos \varphi = 1$ setzen. Unter Beachtung von (1, 105), (1, 106) werden dann

$$\left. \begin{aligned} 10^{-16} g_{1-1}^2 &= 51,1; & 10^{-16} k_{1-1}^2 &= 38,4 \text{ (erste Delle),} \\ 10^{-16} g_{1-1}^2 &= 45,1; & 10^{-16} k_{1-1}^2 &= 32,4 \text{ (zweite Delle).} \end{aligned} \right\} (2, 309)$$

reine Konstante. Unter Verwendung dieser Werte ergibt sich dann nach leichter Zwischenrechnung für beide Dellen praktisch gleich

$$J_{00} = \left\{ 1 - 2 \cdot \frac{13,9 \sin \zeta + 131 \sin^3 \zeta}{4,6 + 13,9 \sin \zeta + 86 \sin^3 \zeta + 131 \sin^5 \zeta + 4,6 \cos \sqrt{183 + 1728 \sin^2 \zeta}} \right\}^2$$

als reine Funktion des Einfallswinkels ζ . Diese Funktion, die in Fig. 5 ausgezogen gezeichnet wurde, verhält sich für kleine ζ wie $J_{00} \sim 1 - 8 \cdot \zeta$

und ist für $\zeta > 100^\circ$ praktisch gleich Null. Nach der bisher entwickelten Theorie fallen demnach die Dellen bei flachem Einfall flach ($J_{00} \sim 1$) und bei steilerem Einfall tief ($J_{00} \sim 0$) aus. Dies stimmt ganz und gar nicht mit den Versuchsergebnissen in Fig. 2 von Teil I überein. Denn im Gegensatz zu den bisherigen theoretischen Ergebnissen beobachtete Stern bei flachem Einfall tiefe und bei steilerem Einfall flache Dellen.

Dieses Ergebnis der Theorie wird jedoch verständlich, wenn zum Vergleich das Reflexionsvermögen $r_{00} r_{00}^* = R_{00} \cdot R_{00}^*$ der ebenen Trennfläche gegenüber einer unter dem Einfallswinkel ζ aus dem ersten Medium einfallenden ebenen Welle herangezogen wird (Fig. 5, gestrichelte Kurve). Da nach (1, 104) $k_{00} = k \cdot \sin \zeta$ und nach (1, 303), (1, 305) $g_{00}^2 = g^2 - k^2 - k_{00}^2$ ist, so ist dieses Reflexionsvermögen nach (1, 409)

$$\begin{aligned} r_{00} \cdot r_{00}^* &= R_{00} \cdot R_{00}^* = \frac{\left\{ \sqrt{g^2 - k^2 + k^2 \sin^2 \zeta} - k \cdot \sin \zeta \right\}^2}{\left\{ \sqrt{g^2 - k^2 + k^2 \sin^2 \zeta} + k \cdot \sin \zeta \right\}^2} \\ &= \frac{\left\{ \sqrt{n^2 - 1 + \sin^2 \zeta} - \sin \zeta \right\}^2}{\left\{ \sqrt{n^2 - 1 + \sin^2 \zeta} + \sin \zeta \right\}^2}. \end{aligned}$$

Für den vorliegenden Fall $n = 1,05$ spezialisiert sich diese Formel auf

$$r_{00} r_{00}^* = R_{00} \cdot R_{00}^* = \frac{\left\{ \sqrt{0,1 + \sin^2 \zeta} - \sin \zeta \right\}^2}{\left\{ \sqrt{0,1 + \sin^2 \zeta} + \sin \zeta \right\}^2}. \quad (2, 310)$$

Nach (1, 405), (2, 310) ist die Durchlässigkeit der ebenen Trennfläche bei sehr kleinen Einfallswinkeln ζ schlecht. Dies macht die Tatsache, daß J_{00} und $R_{00} \cdot R_{00}^*$ sich theoretisch nahezu gleich verhalten, verständlich: Wenn bei sehr kleinem Einfallswinkel ζ schon beim ersten Auftreffen der einfallenden Welle auf die ebene Trennfläche fast alle Intensität ins erste Medium zurückreflektiert wird, so kann nur ein kleiner Bruchteil in die Schicht eindringen und sich dort an der Entstehung der Sternschen Dellen beteiligen. Die Dellen können in diesem Falle nur flach ausfallen ($J_{00} \sim 1$).

Selbstverständlich dürfen nach Abschnitt 7 des Teiles I wegen der mangelnden Monochromasie der einfallenden Welle die Fig. 5 und Formel (2, 304) für die Dellentiefe sowie die sogleich herzuleitende Formel (2, 315) für die Dellenbreite nur dort unmittelbar mit den experimentellen Daten der Fig. 2 des Teiles I verglichen werden, wo die mangelnde Monochromasie die Dellen nicht verschmiert, also an der ersten Delle bei $\varphi \sim 0^\circ$, $\zeta \sim 0^\circ$ und an der zweiten Delle bei $\zeta = 13^\circ$. Aber auch an diesen Stellen besteht ersichtlich nach wie vor eine erhebliche Unstimmigkeit zwischen Theorie und Experiment, besonders zwischen den theoretisch flachen und experimentell tiefen Dellen bei $\varphi \sim 0^\circ$, $\zeta \sim 0^\circ$. Das Ziel der

später erscheinenden Teile III und IV dieser Arbeit soll die Aufklärung dieser Unstimmigkeiten sein.

Der Energiesatz (1, 306) wird beim Eintreten einer Delle des Strahles $(0, 0)$ ($r_{10} \sim -1$) dadurch erfüllt, daß die diesem Strahl an der Delle verloren gegangene Intensität in der $(1, -1)$ -Richtung ins erste Medium zurückgelangt, wie sich durch Berechnung von a_{1-1} nachweisen läßt. Energetisch gesehen, spielt also die $(1, 0)$ -Richtung bei dem Dellenprozeß nur eine Vermittlerrolle. Im Falle $r_{10} \sim -1$ entnimmt sie der einfallenden Welle einen wesentlichen Bruchteil ihrer Intensität. Wegen Totalreflexion ($k_{10}^2 < 0$) kann diese Intensität jedoch nicht in der $(1, 0)$ -Richtung ins erste Medium zurückgelangen, sondern erst auf dem Umwege über die im ersten Medium reelle $(1, -1)$ -Richtung. Der Übergang $(0, 0) \rightarrow (1, -1)$ ist jedoch wegen schwacher Wellung A im Falle des Fehlens einer Delle, nämlich, daß r_{10} wesentlich $\neq -1$ ist, sehr unwahrscheinlich. Daher ist a_{1-1} praktisch gleich 0 für $r_{10} \neq \sim -1$, während nur im Ausnahmefalle $r_{10} \sim -1$ eine Umweganregung des Strahles $(1, -1)$ eintritt. — Bei Berücksichtigung des Energieaustausches zwischen Gitter und He-Atom müssen diese Betrachtungen etwas modifiziert werden, wie in Teil IV, Abschnitt 6 gezeigt werden wird.

β) *Strichgitter*. Bei Anwendung der Theorie auf das optische Analogon, bei dem einfache Indizes Verwendung finden, hätte man von (2, 220) ausgehend, entsprechend (2, 304) für J_0 erhalten:

$$J_0 = \left\{ \frac{\operatorname{Re}(x_1 - x_0)}{\operatorname{Re}(x_1 + x_0)} \right\}^2 \quad (2, 311)$$

Da $k_1^2 < 0$ Voraussetzung für das Eintreten einer Delle ist, und da beim Strichgitter aus $k_1^2 < 0$ stets $k_2^2 < 0$ folgt, so ist nach (2, 301): $\operatorname{Re}(x_2) = 0$, und daher ergibt sich aus (2, 311): $J_0 = 1$, also keine beobachtbare Delle. Dieses Ergebnis ist plausibel: Da nach (2, 102) die a_m von der Größenordnung der c_m sind, so reduziert sich nach (2, 209) bei schwacher Wellung A der Energiesatz (1, 306) auf: $2|a_0|^2 \cdot k_0 + |a_2|^2 \cdot (k_2 + k_2^*) = 2 \cdot k_0$; wegen $k_2^2 < 0$ also auf $|a_0|^2 = 1$.

Bei der Darstellung der Dellen auf optischem Wege mittels eines Strichgitters sind trotzdem Dellen zu erwarten. Denn eine vollkommen reflektierende Spiegelfläche setzt die elektrische Leitfähigkeit $\sigma = \infty$ des Gittermaterials voraus. In der Praxis ist diese Bedingung jedoch nie ganz zu erfüllen. Ohne Beweis sei mitgeteilt, daß bei Berücksichtigung des elektrischen Widerstandes des Gittermaterials der Energiesatz (1, 306) nicht mehr gilt, und daß im Falle $r_1 \sim -1$ bedeutend mehr elektromagnetische Energie des einfallenden Strahles in Joulesche Wärme um-

gesetzt wird als im Falle $r_1 \neq \sim -1$. Diese Energie geht dem regulär reflektierten Strahl in Form einer Delle verloren. Die Verwirklichung des optischen Analogons setzt selbstverständlich außerdem eine schwache Wellung der Gitteroberfläche voraus. Da im Gegensatz hierzu die gebräuchlichen Strichgitter eine sehr tiefe Wellung der Gitteroberfläche besitzen, so müßte ihre Oberfläche zunächst in die geforderte flache Wellung übergeführt werden, was z. B. durch elektrischen Niederschlag oder Aufdampfen von Silber geschehen könnte. Die Wellung des so bearbeiteten Gitters wird dann um so schwächer ausfallen, je mehr Silber niedergeschlagen bzw. aufgedampft worden ist.

Da nach der zum Schluß von Abschnitt 4 des Teiles I gemachten Bemerkung diese den Sternschen Dellen entsprechenden Intensitätsanomalien auftreten sollten, wenn der Vektor der elektrischen Feldstärke die Richtung der Gitterfurchen hat, so stehen die von Wood und Strong beobachteten und von Fano diskutierten Intensitätsanomalien bei einem Strichgitter mit darüber liegender Metall- oder Wasserschicht in keinem direkten Zusammenhang mit den Sternschen Dellen. Denn diese Intensitätsanomalien traten bei Wood und Strong nur dann auf, wenn der Vektor der elektrischen Feldstärke senkrecht auf den Gitterfurchen stand.

b) *Die Breite der Dellen (Kreuzgitter)*. Da aus (2, 225) folgt, daß die Punkte B und C der Fig. 4, an denen $|a_{00}|^2$ auf den Wert $\frac{1}{2}(1 + J_{00})$ herabgesunken ist, die Abszissen

$$\eta_{10} = \Im (x_{11} + x_{20} + x_{1-1} + x_{00}) \pm \Re (x_{11} + x_{20} + x_{1-1} + x_{00})$$

haben, so beträgt die kleine Halbwertsbreite $\Delta\eta_{10}$ der Dellen, in Werten von η_{10} , oder nach (2, 221) in Werten der Phase ϱ_{10} gemessen mit Rücksicht auf (2, 301)

$$\Delta\eta_{10} = \Delta\varrho_{10} = 2\Re (x_{11} + x_{20} + x_{1-1} + x_{00}) = 2\Re (x_{1-1} + x_{00}). \quad (2, 312)$$

Da die Intensitätsverteilung nicht, wie in (2, 225) angegeben, als Funktion von η_{10} bzw. ϱ_{10} , sondern als Funktion des Drehwinkels φ interessiert (Fig. 2 von Teil I), so muß das Differential $\Delta\eta_{10} = \Delta\varrho_{10}$ durch das Differential $\Delta\varphi$ ausgedrückt werden. Zu dem Zwecke denke man sich den Kristall bei festem Einfallswinkel ζ vom Winkel φ_1 , bei dem die erste Delle des regulär reflektierten Strahles auftritt, bis zum Winkel φ_2 , bei dem die zweite Delle auftritt, in seiner Ebene gedreht. Bei dieser Drehung durchläuft ϱ_{10} nach (1, 504) und der zu Beginn des Abschnitts 6 von Teil I gemachten Bemerkung ($\nu = 0, 1$) alle Werte von 3π bis π . Im Sternschen Beobachtungsintervall ist $\varphi_2 - \varphi_1 \sim 6^\circ$ annähernd von ζ unabhängig. Dies wäre eigentlich mit Hilfe von (2, 308), nachzuweisen, darf aber

einfacher direkt aus Fig. 2 von Teil I abgelesen werden, weil experimenteller und theoretischer Dellenort nach Teil I übereinstimmen.

Unter der sogleich zu erörternden Annahme, daß sich $\Delta \varphi$ im Intervall gleichmäßig ändert, erhält man

$$\Delta \varrho_{10} = \frac{3\pi - \pi}{8} \cdot \Delta \varphi = \frac{\pi}{4} \cdot \Delta \varphi. \quad (2, 313)$$

Durch Einsetzen von (2, 312) in (2, 313) wird die theoretische Halbwertsbreite der Dellen in Werten von φ gemessen:

$$\Delta \varphi = \frac{8}{\pi} \cdot \Re(x_{1-1} + x_{00}) \quad (\text{Winkelgrad}). \quad (2, 314)$$

Dieser Wert ist insofern nur näherungsweise richtig, als in (2, 313) für $\Delta \varrho_{10}/\Delta \varphi$ ein konstanter Mittelwert gesetzt wurde, während $\Delta \varrho_{10}/\Delta \varphi$ bei Variation von ϱ_{10} zwischen 3π und π sicher noch von φ abhängig ist. Man könnte unter Benutzung von (1, 409), (1, 603) diese Winkelabhängigkeit berücksichtigen. Es würde sich der so erhaltene exakte Wert für die Dellenbreite numerisch nur unwesentlich von (2, 314) unterscheiden. Diese Rechnung soll hier nicht durchgeführt werden, da sie 1. sehr umständlich ist und 2. in Teil III nicht auf den Fall des kontinuierlichen Anstiegs des Brechungsexponenten verallgemeinert werden kann, wie dies jedoch bei dem zu (2, 314) führenden Gedankengang der Fall ist.

Da nach (2, 224) $\Re(x_{1-1} + x_{00})$ proportional A^2 ist, so ist die Halbwertsbreite der Dellen proportional dem Quadrat der Wellung A der Fläche (1, 101). Für $A \rightarrow 0$ geht also auch die Dellenbreite $\rightarrow 0$. Für nicht zu große Einfallswinkel und Drehwinkel kann nach (2, 224), (1, a11), (1, a14) der Ausdruck $\Re(x_{1-1} + x_{00})$ in (2, 314) mit $\sim 1/25$ abgeschätzt werden. Daher wird die theoretische Halbwertsbreite der Dellen

$$\Delta \varphi = \frac{1}{10} \cdot \quad (2, 315)$$

Man erhält also einen Wert, der selbst unter Berücksichtigung der mangelnden Monochromasie der einfallenden Welle (vgl. Abschnitt 7 von Teil I) weit unter dem beobachteten ($\sim 20^\circ$) bleibt.

4. Mehrfache Dellen.

Es muß zum Schluß noch nachgewiesen werden, daß alle bisherigen Formeln, die unter der Voraussetzung (2, 207) hergeleitet waren, in den vorigen Abschnitten auch auf den Fall $\zeta \rightarrow 0^0$, $\varphi \rightarrow 0^0$ angewendet werden durften, in welchem nach der auf (2, 207) folgenden Bemerkung die Voraussetzung (2, 207) nicht mehr erfüllt ist, weil für $\zeta \rightarrow 0^0$, $\varphi \rightarrow 0^0$ sowohl $r_{10} \sim -1$ als auch $r_{-10} \sim -1$ ist. Da dieser Nachweis mit großer Schreibarbeit verknüpft ist, gedanklich aber genau wie die Rechnung der Ab-

schnitte 2 und 3 verläuft, sollen hier nur die wesentlichen Gedankengänge und Endresultate angeführt werden, die vom Verfasser gewonnen worden sind.

Man hat jetzt das Gleichungssystem (2, 201) unter der Voraussetzung zu lösen, daß $r_1 \sim -1$, $r_{-1} \sim -1$ und $r_m \neq \sim -1$ sonst ist. Dies gelingt nicht mehr unter der Annahme (2, 209), sondern unter der Annahme,

$$\left. \begin{array}{l} \text{daß bei schwacher Wellung } A \text{ der Fläche } (1, 101) \text{ die } c_m \text{ sich} \\ \text{wie } A^{|m|-2} \text{ verhalten für } m \neq 0, \text{ und daß } c_0 \text{ von der Größen-} \\ \text{ordnung 1 ist.} \end{array} \right\} \quad (2, 401)$$

Durch Übertragung der Gedankengänge von Abschnitt 2 weist man die Zulässigkeit der Annahme (2, 401) nach. Unter Berücksichtigung von (1, a12) reduzieren sich dann bei schwacher Wellung A die zu den Indizes $m' = 0, \pm 1, \pm 2$ gehörigen Gleichungen von (2, 201) auf das folgende System von fünf linearen Gleichungen für die fünf Unbekannten $c_0, c_{\pm 1}, c_{\pm 2}$:

$$\left. \begin{array}{l} 0 = c_{-2}(r_{-2}\alpha_{-2}^{-2} - 1) + c_{-1}r_{-1}\alpha_{-2}^{-1}; \\ 0 = D_0\alpha_{-1}^0 + c_{-2}r_{-2}\alpha_{-1}^{-2} + c_{-1}(r_{-1}\alpha_{-1}^{-1} - 1) + c_0r_0\alpha_{-1}^0 + c_1r_1\alpha_{-1}^1, \\ 0 = D_0\alpha_0^0 + c_{-1}r_{-1}\alpha_0^{-1} + c_0(r_0\alpha_0^0 - 1) + c_1r_1\alpha_0^1, \\ 0 = D_0\alpha_1^0 + c_{-1}r_{-1}\alpha_1^{-1} + c_0r_0\alpha_1^0 + c_1(r_1\alpha_1^1 - 1) + c_2r_2\alpha_1^2, \\ 0 = c_1r_1\alpha_2^1 + c_2(r_2\alpha_2^2 - 1). \end{array} \right\} \quad (2, 402)$$

Da (2, 402) nur auf den Fall kleiner Drehwinkel φ , d. h. $k_x \rightarrow 0$ angewendet wird, so ist nach (1, 303), (1, 305): $k_1 \sim k_{-1}$, $g_1 \sim g_{-1}$, $k_2 \sim k_{-2}$, $g_2 \sim g_{-2}$. Daher darf im Gleichungssystem (2, 402) unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung $\alpha_{-2}^{-1} = \alpha_2^1$, $\alpha_{-1}^{-2} = \alpha_1^2$, $\alpha_{-2}^{-2} = \alpha_2^2$, $\alpha_{-1}^{-1} = \alpha_1^1$, $\alpha_{-1}^0 = \alpha_1^0$, $\alpha_{-1}^1 = \alpha_1^{-1}$, $\alpha_0^{-1} = \alpha_0^1$, $r_2 = r_{-2}$ gesetzt werden. Die Berechnung von c_0 und somit nach (2, 102) die Berechnung von a_0 aus (2, 402) verläuft gedanklich in derselben Art wie die Berechnung des Wertes (2, 220) für a_0 aus (2, 211). An die Stelle von (2, 220) tritt jetzt die Formel

$$\begin{aligned} & \{a_0\}_{r_1 \sim -1, r_{-1} \sim -1} \\ &= a_0(0) \left\{ 1 - 2 \operatorname{Re}(x_0) \cdot \frac{2 + r_1 + r_{-1} + 2 \sum' x_m}{(1 + r_1 + \sum x_m)(1 + r_{-1} + \sum x_m) - x_0^2} \right\}, \quad (2, 403) \end{aligned}$$

wobei die $\sum x_m$ über die zum Index 1 benachbarten Indizes, und die $\sum' x_m$ über die zum Index 1 benachbarten Indizes mit Ausnahme von Index 0 zu erstrecken ist.

Bei Anwendung auf die Sternschen Versuche hätte man genau wie in (2, 220) auch in (2, 403) zu zweifachen Indizes überzugehen, sodann die r_{10}, r_{-10} zunächst durch q_{10}, q_{-10} und diese Größen schließlich durch

den Drehwinkel φ auszudrücken. Hierdurch erhält man für den Intensitätsverlauf des regulär reflektierten Strahles als Funktion des Drehwinkels φ eine Kurve, die — genau wie in Fig. 2 von Teil I bei kleinem ζ — zwei eng benachbarte Dellen aufweist. Je nachdem diese beiden Dellen weiter auseinander liegen oder stark benachbart sind, liefert (2, 408) für die Dellentiefe $1 - J_{00}$ Werte, die mit den in den Abschnitten 2 und 3 berechneten völlig übereinstimmen oder bestenfalls doppelt so groß ausfallen wie diese. Hierdurch ist keine wesentliche Änderung der Zusammenhänge gegenüber den Abschnitten 2 und 3 bedingt. D. h.: *Bei diskontinuierlichem Potentialverlauf liefert die Theorie auch unter der Voraussetzung $r_{10} \sim -1, r_{-10} \sim -1$ im Winkelbereich $\zeta \sim 0^0, \varphi \sim 0^0$ nur flache Dellen.* Zum Verständnis der bei $\zeta \sim 0^0, \varphi \sim 0^0$ beobachteten tiefen Dellen muß an die Stelle des bisher zugrunde gelegten diskontinuierlichen Potentialverlaufs ein kontinuierlicher Potentialverlauf treten, wie im später erscheinenden Teil III dieser Arbeit gezeigt werden wird.

5. Zusammenfassung.

1. *Dellengestalt*: Unter Zugrundelegung eines Kristallmodells mit unstetigem Potentialverlauf (Fig. 4 von Teil I) stimmt die Theorie hinsichtlich der Dellenlage mit den Sternschen Experimenten überein. Hinsichtlich der Dellengestalt bestehen jedoch erhebliche Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment. Denn die Theorie liefert im Gegensatz zum Experiment bei flachem Einfall flache und bei steilerem Einfall tiefe Dellen. Ebenfalls ist die errechnete Dellenbreite bedeutend kleiner als die beobachtete (Abschnitt 3).

Auch das gleichzeitige Auftreten einer zweiten Delle bei $\zeta \sim 0^0, \varphi \sim 0^0$ ist nicht die Ursache für die hier besonders tiefen Dellen (Abschnitt 4).

2. *Energiesatz*: Die dem regulär reflektierten Strahl am Ort der Delle verlorengegangene Intensität wird in einer Beugungsrichtung zweiter Ordnung, nämlich der Richtung $(1, -1)$, ins erste Medium zurücktransportiert (Abschnitt 3, a, α).

3. *Optische Anomalien*: Die von Wood und Strong beobachteten Intensitätsanomalien an optischen Strichgittern stehen als polarisationsbedingt nicht in direktem Zusammenhang mit den Sternschen Dellen (Abschnitt 3, a, β).

Hamburg, Institut f. Theoretische Physik der Hansischen Universität,
Oktober 1941.

Über die Änderung der glühelektrischen und lichtelektrischen Emissions- konstanten von Silberoxyd-Caesium-Kathoden während der Aktivierung.

Von R. Suhrmann und F.-W. Dehmelt¹⁾.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1941.)

Eine oberflächlich oxydierte Silberkathode wird mit Caesium beladen und durch Erwärmen bis 180° C aktiviert (erste Versuchsreihe). Darauf wird sie von neuem mit Caesium bedeckt und thermisch formiert (zweite Versuchsreihe). Während jeder der beiden Versuchsreihen wird der Gang der Mengenkonstanten und des Austrittspotentials mit steigender Formierungstemperatur ermittelt. Das verschiedenartige Verhalten der Emissionskonstanten bei der ersten und den späteren Formierungen wird in Zusammenhang mit den physikalisch-chemischen Veränderungen der Kathodenoberfläche gebracht. Die Unterschiede in dem Verhalten der lichtelektrischen und der glühelektrischen Konstanten werden diskutiert.

1. Problemstellung.

Unter den „zusammengesetzten“ Photokathoden sind die Silberoxyd-Caesium-Kathoden von besonderem technischem und wissenschaftlichem Interesse, da sie bei Bestrahlung mit langwelligem Licht ein hohes Elektronenemissionsvermögen aufweisen und bereits bei Temperaturen wenig oberhalb der Zimmertemperatur „Glühelektronen“ aussenden. Solche Kathoden werden in der Weise hergestellt, daß eine Silberoberfläche durch eine Glimmentladung in Sauerstoff mit einer dünnen Oxydhaut überzogen und darauf im Vakuum mit Caesiumdampf bei einer Temperatur zwischen 100 und 200° C aktiviert wird. Hierbei wird das Silberoxyd reduziert, so daß die Silberkathode nunmehr mit einer dünnen Haut aus Caesiumoxyd bedeckt ist, in und auf welcher reduziertes Silber und Caesium atomar verteilt sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung besteht nun darin, festzustellen, in welcher Weise sich die thermischen und lichtelektrischen Emissionskonstanten solcher Kathoden bei der Erhitzung ändern, um hierdurch Anhaltspunkte für die physikalisch-chemischen Vorgänge während der Aktivierung der Kathode zu gewinnen. Außerdem sollte geprüft werden, ob die von Campbell²⁾ an solchen Kathoden gefundenen großen Unterschiede der Austrittsarbeit für Glüh- und Photoelektronen in allen Aktivierungszuständen auftreten und wie sie vielleicht gedeutet werden können.

¹⁾ Unter Benutzung der Messungen in der Diplomarbeit von F.-W. Dehmelt (Breslau) 1939. — ²⁾ N. R. Campbell, Phil. Mag. 12, 174, 1931.

Der Glühelktronenstrom i , der von einer auf der Temperatur ϑ befindlichen Kathode ausgesandt wird, läßt sich durch die Beziehung

$$i = A \cdot \vartheta^2 \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot \psi}{k \cdot \vartheta}} \quad (1)$$

darstellen, in der A die von der Kathodenoberfläche und der Zahl der emittierenden Zentren abhängige Mengenkonstante, k die Boltzmannsche Konstante, und $e_0 \cdot \psi$ die Elektronen-Austrittsarbeit bedeuten.

In ähnlicher Weise wie den thermischen Elektronenstrom in Abhängigkeit von der Kathodentemperatur vermag man auch den bei Bestrahlung mit dem Licht eines schwarzen oder grauen Körpers der Temperatur T ausgelösten Photostrom J durch die Beziehung

$$J = M \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot \Phi}{k \cdot T}} \quad (2)$$

wiederzugeben, in der M eine der Mengenkonstanten des Photoeffektes proportionale Konstante und Φ das Austrittspotential der Photoelektronen darstellen. Durch Logarithmieren von Gleichung (1) bzw. (2) erhält man

$$\log i - 2 \cdot \log \vartheta = -\frac{e_0 \cdot \psi}{k} \cdot \log e \cdot \frac{1}{\vartheta} + \log A \quad (1a)$$

bzw.

$$\log J - 2 \cdot \log T = -\frac{e_0 \cdot \Phi}{k} \cdot \log e \cdot \frac{1}{T} + \log M. \quad (2a)$$

Diese Gleichungen stellen Geraden dar, wenn man $1/\vartheta$ bzw. $1/T$ als Abszisse und die linke Seite der Gleichungen als Ordinate aufträgt. Aus ihrem Verlauf kann man die Emissionskonstanten ψ und A bzw. Φ und M berechnen.

2. Versuchsanordnung.

Die Photozelle, die gleichzeitig als „Glüh“-Elektronenröhre diente, ist in Fig. 1 abgebildet. In einer Kugel aus Wolframglas von 6,2 cm Durchmesser, die mit zwei Einschmelzungen E_1 und einem Fenster F für den Lichteintritt versehen war, wurde zunächst im Hochvakuum Silber verdampft, das auf der Innenseite der Kugel die Kathode K bildete. Dann wurde bei d das Gefäß D angeschmolzen, durch dessen zentrisches Rohr R die Anode A , ein Silberring, mittels eines Nickeldrahtes N eingeführt war. An R war das Rohr P angesetzt, das bei p mit der Pumpe in Verbindung stand und in die Kohlentasche T endete. Bei V befand sich ein Zertrümmerungsventil. Das die Adsorptionskohle enthaltende Rohr T wurde vor dem Ansetzen der Kohlentasche an P an der Hochvakuumapparatur ausgeheizt und T bei t von der Apparatur abgeschmolzen. Bei c war ein Caesium enthaltendes Röhrchen Cs mit einem Zertrümmerungsventil angesetzt.

Um elektrostatische Störungen zu vermeiden, wurde die Kugel galvanisch mit einer Kupferhülle Cu umgeben, die geerdet werden konnte; R wurde ebenfalls elektrostatisch geschützt. Der Kupfermantel Cu gewährleistete eine gleichmäßige Temperatur der Glaswandung und damit der Kathode.

Die Vorbereitung der Zelle für die Versuche ging in folgender Weise vor sich. Nachdem sie an der Hochvakuumapparatur bei $350^{\circ}C$ ausgeheizt worden war, entwickelte man aus einem an der Apparatur angesetzten Röhrchen mit Kaliumpermanganat Sauerstoff von etwa 0,2 mm Druck und oxydierte die Oberfläche der Silberkathode, indem man eine Glimmentladung durch die Zelle hindurchschickte. Darauf wurde wieder evakuiert und die Zelle noch einmal schwach erwärmt, jedoch nur so kurzzeitig, daß keine zu starke Dissoziation des Silberoxyds eintrat, die Oberfläche vielmehr noch eine bräunliche Färbung aufwies. Jetzt zertrümmerte man magnetisch das Ventil des Caesiumröhrchens Cs und dampfte das Caesium durch leichtes Erwärmen auf die Kathode. Das Röhrchen wurde nun bei c und die Zelle bei p abgeschmolzen. Schließlich zertrümmerte man das die Kohlentasche abschließende Ventil V und tauchte T in flüssige Luft.

Die Kugel wurde in ein Ölbad B eingesenkt, das mit einem Bunsenbrenner geheizt und mit einem Rührwerk Rw gut durchgerührt werden konnte, so daß kein merklicher Temperaturgradient im Ölbad und damit an der Kathode der Zelle auftrat.

Zum Messen der thermischen und der lichtelektrischen Elektronenströme diente die in Fig. 2 skizzierte Anordnung, in der $W = 10^{10} \Omega$ war.

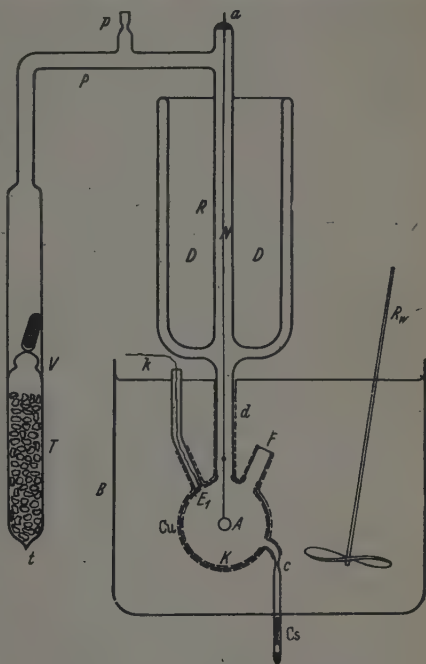


Fig. 1. Zelle zur Untersuchung der thermischen und lichtelektrischen Elektronenemission einer Silberoxyd-Caesium-Kathode.

Die kompensierende Spannung wurde an einem Präzisionsvoltmeter V mit mehreren Meßbereichen abgelesen. Als Nullinstrument diente ein hochempfindliches Fadenelektrometer E .

Als Lichtquelle für die Photoelektronenströme verwendete man eine Wolframbandlampe mit Quarzfenster, deren Strahlung gleichzeitig auf eine mit dem Lampenstativ starr verbundene Thermosäule fiel. Letztere stand in Verbindung mit einem Zeigergalvanometer, und diese Anordnung wurde mit einem Strahlungs-pyrometer auf schwarze Temperaturen geeicht. Nur die Strahlung des mittleren gleichmäßig temperierten Teiles des Wolframbandes gelangte in die Photozelle.

3. Durchführung der Versuche und Versuchsergebnisse.

Die ersten Versuche wurden drei Tage nach dem Aufdampfen des Caesiums auf die mit Silberoxyd überzogene Silberkathode durchgeführt. Zunächst beseitigte man die durch Kondensation unsichtbarer Caesiumspuren an der Glaswandung hervorgerufenen Kriechströme („Dunkelströme“) zwischen a und k (Fig. 1), indem man den oberen Teil des Rohres R erwärmte und dann flüssige Luft in D einfüllte, so daß sich künftig verdampfendes Caesium am unteren Ende von D niederschlagen mußte.

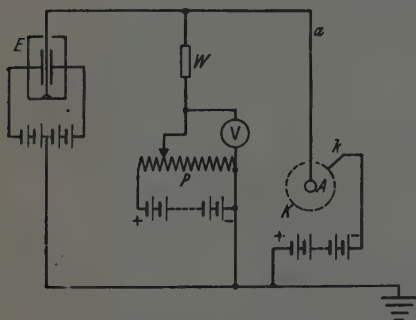


Fig. 2. Schaltungsskizze.

Nun ermittelte man den Photostrom J in Abhängigkeit von der Temperatur T des Wolframbandes bei 20°C (Tabelle 1). Hierauf erwärmte man das Ölbad und damit die Kathode etwa 1 Stunde lang auf 122°C . Das in sichtbarer Schicht auf der Kathodenoberfläche sitzende Caesium dampfte nun herunter und kondensierte sich an dem gekühlten unteren

Ende von D . Jetzt ließ man das Ölbad bei laufendem Rührwerk langsam abkühlen und maß von Zeit zu Zeit den von der Kathode ausgehenden thermischen Elektronenstrom i und die zugehörige Temperatur ϑ des Bades und damit der Kathode. Wie man aus Tabelle 1 ersieht, wurden bei 100°C bereits Elektronen ausgesandt. Stärker aktivierte Kathoden ergaben bei 64°C einen thermischen Elektronenstrom von $9 \cdot 10^{-11}$ Amp. Bei Zimmer-

temperatur hingegen war ein Strom mit den benutzten Instrumenten nicht mehr festzustellen¹⁾, sofern durch die in *D* befindliche flüssige Luft dafür gesorgt war, daß sich zwischen *k* und *a* (Fig. 1) keine leitenden Caesiumhäute ausbilden konnten.

Nachdem die Temperatur ϑ soweit gesunken war, daß der Elektronenstrom nicht mehr gemessen werden konnte, wurde das Ölbad heruntergenommen, das Fenster *F* (Fig. 1) gereinigt und die Photoemission *J* bei 200° C in Abhängigkeit von *T* gemessen. Nun heizte man das Ölbad bei gekühltem unteren Ende von *D* wieder an und erwärmte die Zelle auf 1420° C 1 Stunde lang. Wiederum wurde bei sinkender Badtemperatur *i*

Tabelle 1. Thermische Elektronenemission *i* in Abhängigkeit von der Kathodentemperatur ϑ und Photoelektronenstrom *J* in Abhängigkeit von der Temperatur *T* des Lichtstrahlers während der ersten Einwirkung des Caesiums auf die oberflächlich oxydierte Silberkathode bei verschiedenen Aktivierungstemperaturen der Kathode. (Erste Versuchsreihe.)

I. Aktivierungstemperatur 200° C		II. Aktivierungstemperatur 1220° C			
<i>T</i> ° abs.	<i>J</i> in 10 ⁻¹⁰ Amp.	ϑ ° abs.	<i>i</i> in 10 ⁻¹⁰ Amp.	<i>T</i> ° abs.	<i>J</i> in 10 ⁻¹⁰ Amp.
1453	1,015	395,2	14,6	1318	0,197
1505	1,84	393,6	10,0	1483	1,79
1588	4,58	392,3	8,50	1555	3,56
1641	7,75	389,0	5,60	1663	11,6
1686	12,3	385,0	3,12	1816	41,6
1775	25,5	381,0	1,75		
1828	39,2	376,0	1,05		
1868	54,8	372,3	0,61		

III. Aktivierungstemperatur 1420° C				IV. Aktivierungstemperatur 1560° C			
ϑ ° abs.	<i>i</i> in 10 ⁻¹⁰ Amp.	<i>T</i> ° abs.	<i>J</i> in 10 ⁻¹⁰ Amp.	ϑ ° abs.	<i>i</i> in 10 ⁻¹⁰ Amp.	<i>T</i> ° abs.	<i>J</i> in 10 ⁻¹⁰ Amp.
411,9	161	1411	0,95	410,9	162	1352	1,19
408,1	100	1458	1,63	406,9	96,0	1395	2,20
401,2	44,2	1498	2,50	399,3	40,8	1466	5,00
397,8	23,2	1553	4,54	395,8	23,2	1511	7,20
394,8	15,0	1596	7,38	390,9	12,7	1588	17,1
390,7	8,45	1693	18,2	387,5	8,45	1673	36,2
385,2	3,85	1773	39,4	382,6	4,85	1747	72,0
378,1	1,70	1868	82,0	376,7	2,00	1808	120
366,5	0,34			373,0	1,30	1824	135

¹⁾ Der nach Gleichung (1) für Zimmertemperatur aus den Emissionskonstanten berechnete thermische Elektronenstrom lag ebenfalls unterhalb der Meßgrenze.

V. Aktivierungstemperatur 173° C				VI. Aktivierungstemperatur 177° C			
ϑ° abs.	i in 10^{-10} Amp.	T° abs.	J in 10^{-10} Amp.	ϑ° abs.	i in 10^{-10} Amp.	T° abs.	J in 10^{-10} Amp.
390,8	177	(1328)	(10,6)	400,4	170	(1313)	(9,22)
385,2	116	(1368)	(17,3)	391,7	86,5	1373	20,8
380,0	66,0	1384	23,3	384,8	45,2	1439	40,0
376,4	47,2	1426	38,2	376,9	21,9	1502	71,5
371,0	28,4	1468	58,8	371,7	14,2	1537	96,0
367,2	14,0	1523	94,0	367,7	8,60	1575	129
360,5	7,00	1563	136	358,5	4,90	1611	167
350,3	2,00	1597	174	349,0	1,45		

VII. Aktivierungstemperatur 182° C

ϑ° abs.	i in 10^{-10} Amp.	T° abs.	J in 10^{-10} Amp.
404,2	176	(1321)	(8,52)
400,6	128	1373	19,5
395,0	80,3	1398	27,5
387,0	41,5	1453	46,5
380,5	22,0	1498	70,5
373,2	11,2	1535	98,2
366,8	6,00	1543	110
357,5	2,53	1576	143
		1593	160

in Abhängigkeit von ϑ und schließlich bei 20° C J in Abhängigkeit von T gemessen. Dies wurde bei der ersten Versuchsreihe bis zu einer Aktivierungstemperatur von 182° C durchgeführt. Die Ergebnisse dieser ersten Versuchsreihe sind in Tabelle 1 eingetragen.

Tabelle 2. Thermische Elektronenemission i in Abhängigkeit von der Kathodentemperatur ϑ und Photoelektronenstrom J in Abhängigkeit von der Temperatur T des Lichtstrahlers nach erneuter Einwirkung von Caesium auf die formierte Caesiumkathode bei verschiedenen Aktivierungstemperaturen der Kathode.
(Zweite Versuchsreihe.)

I. Aktivierungstemperatur 20° C		Ia. Aktivierungstemperatur 100° C		II. Aktivierungstemperatur 113,5° C			
T° abs.	J in 10^{-10} Amp.	T° abs.	J in 10^{-10} Amp.	ϑ° abs.	i in 10^{-10} Amp.	T° abs.	J in 10^{-10} Amp.
1355	0,48	1320	2,70	386,5	44,5	(1313)	3,40
1429	1,22	1348	4,08	384,0	36,3	1338	6,85
1488	2,70	1396	7,83	379,5	25,3	1393	13,5
1561	5,90	1442	13,0	373,0	14,0	1463	29,0
1653	15,1	1520	27,3	367,5	8,60	1570	84,8
1795	51,0	1589	58,0	360,7	4,38	1633	142
1850	79,0	1640	82,4	354,8	2,30		

III. Aktivierungstemperatur 120° C				IV. Aktivierungstemperatur 136° C			
ϑ^0 abs.	i in 10 ⁻¹⁰ Amp.	T^0 abs.	J in 10 ⁻¹⁰ Amp.	ϑ^0 abs.	i in 10 ⁻¹⁰ Amp.	T^0 abs.	J in 10 ⁻¹⁰ Amp.
393,0	96,8	(1278)	(2,58)	391,2	159	(1300)	6,05
388,0	70,0	(1288)	(3,95)	386,8	95,5	1338	11,9
382,2	44,0	1345	11,3	379,0	46,0	1391	23,0
376,3	24,2	1398	19,4	371,1	23,5	1437	35,3
368,8	11,8	1457	39,2	360,2	7,70	1525	72,0
362,3	6,20	1513	62,0	349,3	2,25	1585	118
358,0	3,95	1571	102			1622	161
353,0	2,35	1606	136				
348,3	1,32	1636	176				

V. Aktivierungstemperatur 142° C				VI. Aktivierungstemperatur 146° C			
ϑ^0 abs.	i in 10 ⁻¹⁰ Amp.	T^0 abs.	J in 10 ⁻¹⁰ Amp.	ϑ^0 abs.	i in 10 ⁻¹⁰ Amp.	T^0 abs.	J in 10 ⁻¹⁰ Amp.
395,6	178	(1293)	(5,15)	397,0	180	(1295)	(4,85)
387,6	97,0	(1338)	(10,5)	393,0	132	(1338)	(9,43)
377,3	35,8	1403	22,0	388,2	85,0	1405	20,3
365,2	11,8	1456	38,0	380,0	40,0	1478	44,0
356,0	4,55	1525	70,0	370,2	16,0	1518	63,8
348,3	1,75	1596	127	358,5	5,30	1573	97,0
		1630	165	349,3	1,80	1628	154

VII. Aktivierungstemperatur 161° C				VIII. Aktivierungstemperatur 171,5° C			
ϑ^0 abs.	i in 10 ⁻¹⁰ Amp.	T^0 abs.	J in 10 ⁻¹⁰ Amp.	ϑ^0 abs.	i in 10 ⁻¹⁰ Amp.	T^0 abs.	J in 10 ⁻¹⁰ Amp.
399,5	166	(1293)	(4,20)	393,5	100	(1288)	(2,90)
392,2	90,0	(1328)	(8,45)	387,5	58,0	(1303)	(5,65)
383,5	43,2	1378	14,9	382,3	34,0	1338	10,1
370,2	13,7	1433	29,2	373,0	15,0	1543	80,5
357,0	3,50	1503	55,3	363,0	6,10	1606	138
(349,0)	(1,18)	1558	91,0	352,6	2,10	1625	160
		1613	148	343,0	0,70		
		1643	180				

Mit der zweiten Versuchsreihe wurde begonnen, nachdem das Caesium ungefähr 14 Tage lang mit der Kathodenoberfläche in Berührung gestanden hatte. Das Gefäß *D* (Fig. 1) befand sich dabei auf Zimmertemperatur. Die höchste Aktivierungstemperatur betrug bei der zweiten Versuchsreihe 171,5° C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 eingetragen. Während der ganzen ersten bzw. zweiten Versuchsreihe wurde *D* mit flüssiger Luft gekühlt.

Zur Berechnung der Emissionskonstanten wurden die glühlektrische und die lichtelektrische Gerade nach Gleichung (1a) und (2a) aufgetragen.

Wie man aus den so erhaltenen Fig. 3a und 3b, 4a und 4b ersieht, liegen die Punkte in der Tat auf Geraden¹⁾, deren Lage und Neigung von der Aktivierungstemperatur abhängt, bis zu der die Kathode erhitzt wurde.

Vergleicht man die Geraden der ersten Versuchsreihe (Fig. 3a und b) einerseits und der zweiten Versuchsreihe (Fig. 4a und b) andererseits miteinander, so erkennt man, daß sich die Emission nach der Erhitzung auf

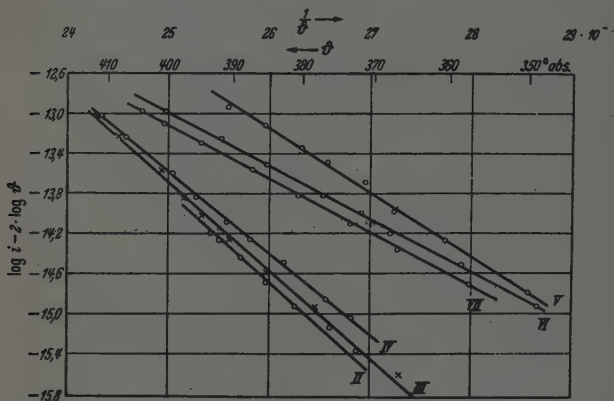


Fig. 3a. Thermische Emissionsgeraden [Gleichung (1a)] der ersten Versuchsreihe. Aktivierungstemperaturen: II. 122° C; III. 142° C; IV. 156° C; V. 173° C; VI. 177° C; VII. 182° C.

113 bis 120° C (von Kurve II ab) in der ersten Versuchsreihe noch sehr beträchtlich, in der zweiten Versuchsreihe wesentlich schwächer mit zunehmender Aktivierungstemperatur ändert. Die stärkste Zunahme der Emission tritt in der ersten Versuchsreihe bei der Erhitzung auf 173° C ein, während sie in der zweiten Versuchsreihe bei der Erhitzung von 20° C auf 100 bis 113° C am stärksten anwächst (Fig. 4b). Die Neigungsänderung mit zunehmender Aktivierungstemperatur (von Kurve II an) ist bei den lichtelektrischen Geraden in Fig. 4b entgegengesetzt der, welche die thermischen Emissionsgeraden in Fig. 4a aufweisen. Eine besonders auffallende Änderung der Neigung zeigen die thermischen Geraden der ersten Versuchsreihe (Fig. 3a).

Das so verschiedenartige Verhalten der Emissionsgeraden in der ersten und zweiten Versuchsreihe drückt sich quantitativ in den Emissions-

¹⁾ Eine systematische Abweichung von den lichtelektrischen Geraden ist lediglich bei den niedrigsten Strahlungstemperaturen oberhalb einer Aktivierungstemperatur von 100° C zu bemerken, und zwar nachdem die Kathode in der ersten Versuchsreihe auf 173° C erhitzt worden war.

konstanten aus, die in Tabelle 3 und 4 zusammengestellt und vom Versuch II ab in Fig. 5 und 6 als Funktion der Aktivierungstemperatur dargestellt sind. Durchweg ist das glühel elektrische Austrittspotential ψ um einige zehntel Volt kleiner als das lichtelektrische Φ , in Übereinstimmung mit dem

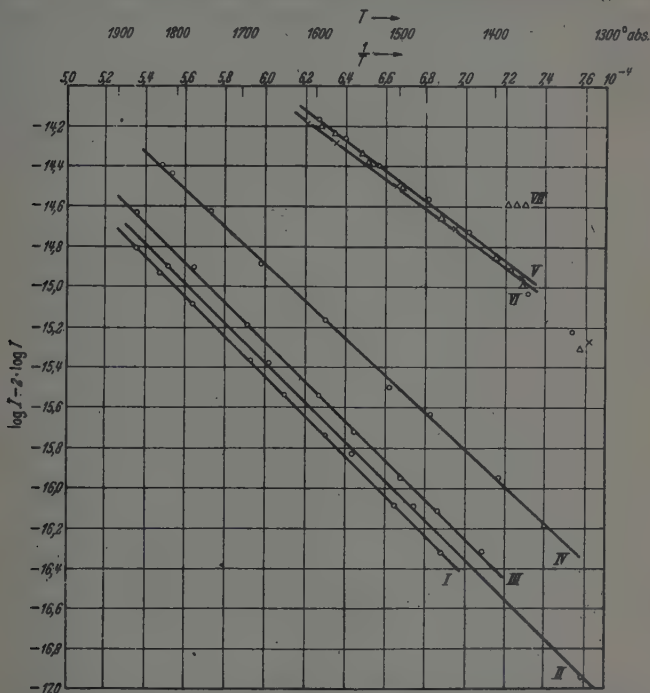


Fig. 3b. Lichtelektrische Emissionsgeraden [Gleichung (2a)] der ersten Versuchsreihe.
Aktivierungstemperaturen:

I. 20° C; II. 122° C; III. 142° C; IV. 156° C; V. 173° C; VI. 177° C; VII. 182° C.

Ergebnis Campbells¹⁾. Während das Austrittspotential in der ersten Aktivierungsreihe für lichtelektrische und thermische Elektronen in gleicher

¹⁾ Die von P. Görlich, ZS. f. Phys. 116, 704, 1940 gefundene Übereinstimmung des ψ - und Φ -Wertes von Cs-Cs²O-[Ag]-Kathoden ist auf die Meßmethode des lichtelektrischen Austrittspotentials zurückzuführen. Görlich ermittelte die langwellige Grenze, indem er als solche die Wellenlänge ansah, bei der gerade noch ein Strom von 10⁻¹⁰ Amp. nachzuweisen war. Hierbei werden aber die wenigen Zentren sehr kleiner Austrittsarbeit vor den in der Mehrzahl vorhandenen und daher die lichtelektrische Emission in der Hauptsache liefernden Zentren größerer Austrittsarbeit einseitig bevorzugt. Φ wird daher zu klein gefunden und nähert sich somit dem an sich kleineren ψ -Wert.

Weise mit zunehmender Aktivierung abnimmt (Fig. 5a), durchläuft es in der zweiten Versuchsreihe für lichtelektrische Elektronen ein tief ausgeprägtes Minimum (Fig. 6a), für thermische Elektronen ein schwaches Maximum (Fig. 6c). In ähnlicher Weise ändern sich die Mengenkonstanten in der zweiten Aktivierungsreihe (Fig. 6b und 6d), nur mit dem Unterschied, daß sich die thermische Mengenkonstante A stärker ändert als die lichtelektrische M . Vergleicht man dagegen die M - und A -Werte in Tabelle 8, so stellt man fest, daß M während der ersten Aktivierungsreihe fast konstant

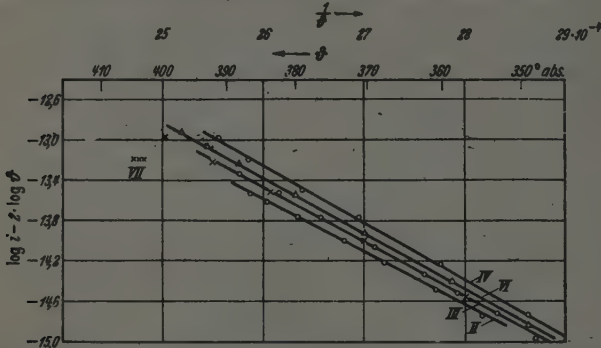


Fig. 4a. Thermische Emissionsgeraden [Gleichung (1a)] der zweiten Versuchsreihe. Aktivierungstemperaturen: II. 113,5° C; III. 120° C; IV. 136° C; VI. 146° C; VII. 161° C.

bleibt, A jedoch um acht Zehnerpotenzen abnimmt. Das Verhalten der Mengenkonstanten A weicht also in der ersten Versuchsreihe von dem in der zweiten Aktivierungsreihe stark ab. Die Abnahme von $\log A$ erfolgt in gleicher Weise wie die von ψ , wie Fig. 5b und 5a, erkennen lassen.

Tabelle 3. Thermische (ψ, A) und lichtelektrische (Φ, M) Emissionskonstanten nach Erhitzung der Kathode auf verschiedene Aktivierungstemperaturen während der ersten Einwirkung des Caesiums auf die oberflächlich oxydierte Silberkathode. (Erste Versuchsreihe.)

Aktivierungstemperatur °C	Lichtelektrische Konstanten		Thermische Emissionskonstanten	
	Φ in Volt	M in 10^{-10} Amp./Grad ²	ψ in Volt	A in Amp./Grad ²
20	1,970	3,11	—	—
122	1,946	3,16	1,793	$6,27 \cdot 10^6$
142	1,932	3,68	1,752	$2,58 \cdot 10^6$
156	1,842	4,84	1,697	$3,39 \cdot 10^6$
173	1,547	5,31	1,282	$4,49 \cdot 10^3$
177	1,447	2,20	1,062	2,47
182	1,487	3,10	1,067	2,06

Tabelle 4. Thermische (ψ, A) und lichtelektrische (Φ, M) Emissionskonstanten nach erneuter Einwirkung von Caesium auf die formierte Caesiumkathode und Erhitzung der Kathode auf verschiedene Aktivierungstemperaturen. (Zweite Versuchsreihe.)

Aktivierungstemperatur °C	Lichtelektrische Konstanten		Thermische Emissionskonstanten	
	Φ in Volt	M in 10^{-10} Amp./Grad ²	ψ in Volt	A in Amp./Grad ²
20	1,959	5,07	—	—
100	1,783	10,09	—	—
113,5	1,683	8,41	1,026	0,698
120	1,546	3,69	1,065	3,09
136	1,433	1,74	1,110	18,79
142	1,490	2,52	1,094	10,23
146	1,498	2,51	1,088	7,34
161	1,539	3,55	1,068	3,14
171,5	1,552	3,92	1,064	2,48

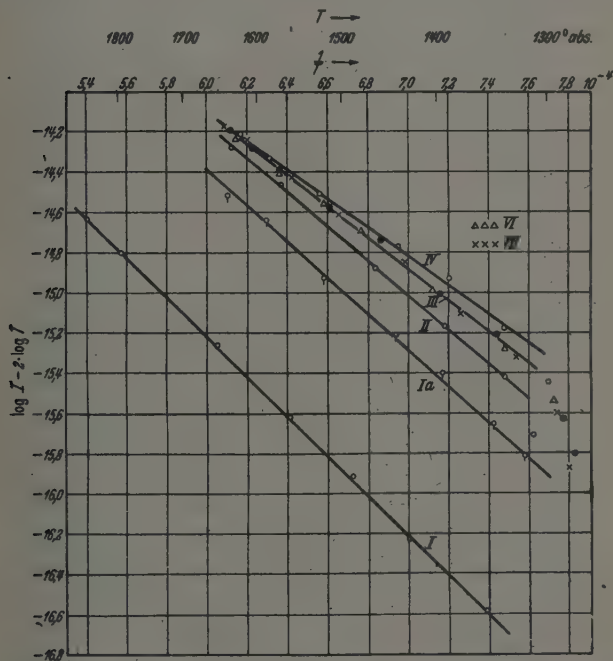


Fig. 4b. Lichtelektrische Emissionsgeraden [Gleichung (2a)] der zweiten Versuchsreihe.

Aktivierungstemperaturen:

I. 20° C; Ia. 100° C; II. 113,5° C; III. 120° C; IV. 136° C; VI. 146° C; VII. 161° C.

Das gleichartige Verhalten von ψ und $\log A$ in Fig. 5 und 6, sowie von Φ und $\log M$ in Fig. 6 hat zur Folge, daß die an Bariumoxydkathoden

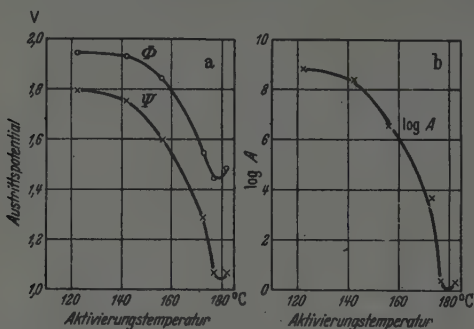


Fig. 5. Emissionskonstanten der ersten Versuchsreihe als Funktion der Aktivierungstemperatur.

- a) Lichtelektrisches (Φ) und thermisches (ψ) Austrittspotential.
b) Logarithmus der thermischen Mengenkonstante A .

verschiedener Aktivierung von Veenemans beobachtete¹⁾ lineare Abhängigkeit von $\log A$ und ψ auch bei den Silberoxyd-Caesium-Kathoden auftritt, wie man aus Fig. 7, 8 und 9 ersieht. Die Gleichungen für diese Geraden lauten

$$\log A = 11,2 \cdot \psi - 11,28$$

für die erste Versuchsreihe, und

$$\log A = 17,8 \cdot \psi - 18,52 \text{ bzw. } \log M = 2,86 \cdot \Phi - 3,86$$

für die zweite Aktivierungsreihe.

Die lineare Beziehung gilt allerdings nur vom Aktivierungszustand II ab, nachdem die Kathode auf 113 bis 120° C erhitzt worden ist. Die in den Aktivierungszuständen I und Ia, also bei 20° C bzw. nach dem Erwärmen auf 100° C erhaltenen Punkte in Fig. 9 liegen weit außerhalb des Bereiches der Geraden. Man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß erst durch das Erhitzen auf 113 bis 120° C alles kompakte Caesium vertrieben wurde, so daß oberhalb dieser Temperatur bei der Aktivierung nur noch eine Verlagerung adsorbierter Caesiumatome vor sich ging, daß also die Emission bei 20° C vollständig, nach dem Erhitzen auf 100° C noch teilweise von

¹⁾ Vgl. De Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, Leipzig 1937, S. 291.

kompaktem Caesium aus erfolgte. Hierfür spricht auch die Übereinstimmung des lichtelektrischen Austrittspotentials bei 20° C von

1,970 Volt im ersten Versuch

bzw.

1,959 Volt im zweiten Versuch

mit den von früheren Autoren für kompaktes Caesium gefundenen Werten von 1,96 Volt¹⁾ bzw. 1,91 Volt²⁾. Daß oberhalb 113 bis 120° C noch kom-

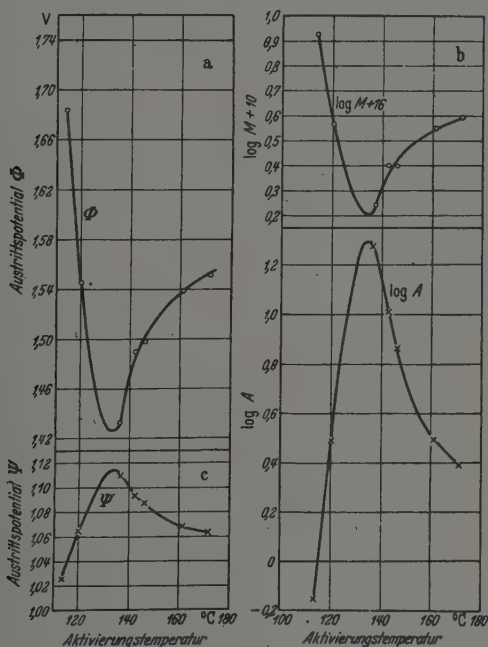


Fig. 6. Emissionskonstanten der zweiten Versuchsreihe als Funktion der Aktivierungstemperatur.

- a) Lichtelektrisches (Φ), c) thermisches (ψ) Austrittspotential;
b) Logarithmus der lichtelektrischen (M), d) der thermischen (A) Mengenkonstante.

paktes Caesium vorhanden wäre, ist nicht anzunehmen. Es dürfte dann nur noch in Form adsorbierter Atome auf oder im Cs_2O oder legiert mit Silber existieren.

¹⁾ J. J. Brady, Phys. Rev. **41**, 613, 1932. — ²⁾ R. Suhrmann, „Die Physik“ **3**, 4, 1935.

Die großen Unterschiede im Verhalten der Emissionskonstanten während der ersten und zweiten Aktivierungsreihe zeigen, daß die Veränderungen der Kathode in beiden Versuchsreihen sehr verschieden waren; und zwar muß durch die erste Erhitzung der Kathode auf 180° C eine Veränderung vor sich gegangen sein, die durch das Aufdampfen des Caesiums vor dem Beginn der zweiten Versuchsreihe nicht mehr rückgängig gemacht

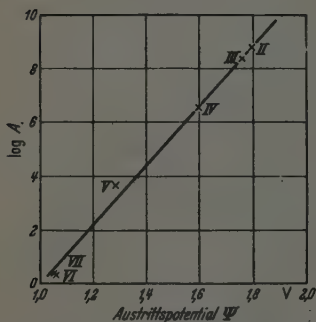


Fig. 7. Änderung der thermischen Mengenkonstante mit dem Austrittspotential ψ in der ersten Versuchsreihe.

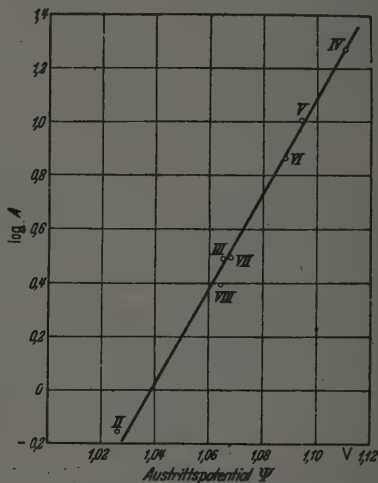


Fig. 8. Änderung der thermischen Mengenkonstante mit dem Austrittspotential ψ in der zweiten Versuchsreihe.

werden konnte. Es ist unwahrscheinlich, daß im Vakuum bei Temperaturen oberhalb 120° C während der ersten Aktivierung noch undissoziiertes Silberoxyd vorhanden gewesen wäre, denn dessen Dissoziationsdruck beträgt bei 173° C 422 mm¹⁾; dagegen kann man annehmen, daß bei der ersten Aktivierung von der Silberunterlage gelöster oder adsorbierter Sauerstoff zur Verfügung stand, der bei der Erwärmung bis zu 180° C mit adsorbierten Caesiumatomen aktive Zentren von wesentlich kleinerer Austrittsarbeit bildete. Die lichtelektrische Emission an der Oberfläche wurde also mehr und mehr von aktiveren Stellen übernommen, so daß Φ abnahm, während M nahezu unverändert blieb.

Da die Kathode vor Aufnahme der zweiten Versuchsreihe 14 Tage lang mit Caesium in Berührung stand, konnte sie sich reichlich mit Caesium

¹⁾ A. F. Benton u. L. C. Drake, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 2186, 1932.

beladen; an einzelnen Stellen war daher nach dem Abdampfen des an der Oberfläche vorhandenen kompakten Caesiums noch eine stärkere Anhäufung von Caesiumatomen vorhanden, so daß Austrittsarbeit und Mengenkonstante ihren Minimalwert durch Erhitzen auf 120°C noch nicht erreichten. Bei Steigerung der Aktivierungstemperatur auf 136°C werden nun die Anhäufungsstellen zuerst abgebaut und die aktivsten Zentren freigelegt; es tritt daher eine Verringerung von Φ auf, verbunden mit einer Abnahme der Mengenkonstanten M , da die an Zahl geringeren aktivsten Zentren die

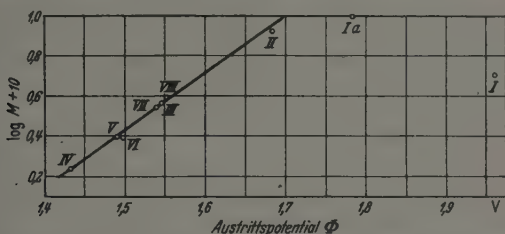


Fig. 9. Änderung der lichtelektrischen Mengenkonstante mit dem Austrittspotential Φ in der zweiten Versuchsreihe.

Emission jetzt übernehmen. Mit weiterer Erhöhung der Aktivierungstemperatur über 136°C hinaus werden diese offenbar besonders labilen Zentren zerstört, und die Emission der in größerer Zahl vorhandenen weniger aktiven Zentren überwiegt mehr und mehr.

Da in der zweiten Versuchsreihe eine Bildung von Zentren wesentlich größerer Aktivität als in der ersten nicht mehr möglich ist, wird der niedrigste Wert für das Austrittspotential $\Phi = 1,447$ Volt der ersten Versuchsreihe in der zweiten Versuchsreihe, deren kleinster Wert $1,433$ Volt beträgt, nicht wesentlich unterschritten. Ebenso liegen die Mengenkonstanten $M = 2,20 \cdot 10^{-10}$ und $M = 1,75 \cdot 10^{-10}$ in der gleichen Größenordnung. Der niedrigste Wert wird aber in der zweiten Versuchsreihe bereits bei einer Aktivierungstemperatur von 136°C (anstatt 177°C in der ersten Versuchsreihe) erreicht, weil eine Erhöhung der Temperatur bis zu 180°C ein Freiwerden von Sauerstoff aus der Silberunterlage nicht mehr bewirken kann.

Während man den Einfluß der Aktivierung auf die lichtelektrische Emission in dieser einfachen Weise deuten kann, verursacht die Erklärung des Verhaltens der thermischen Emissionskonstanten größere Schwierigkeiten. Besonders unverständlich ist die starke Veränderung der Mengenkonstante A .

Bei der thermischen Emission liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter als bei der lichtelektrischen, da bei der Ermittlung des Austritts-

potentials ψ und der Mengenkonstanten A die Temperaturabhängigkeit von ψ in Gleichung (1) eingeht, denn die Kathodentemperatur ϑ wird für die Bestimmung von ψ variiert. Hängt ψ z. B. linear von ϑ ab¹⁾, so ist

$$i = A_0 \cdot \vartheta^2 \cdot e^{-\frac{e_0(\psi + \alpha \cdot \vartheta)}{k \cdot \vartheta}} = A_0 \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot \alpha}{k}} \cdot \vartheta^2 \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot \psi}{k \cdot \vartheta}} = A \cdot \vartheta^2 \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot \psi}{k \cdot \vartheta}} \quad (3)$$

Die gemessene Konstante

$$A = A_0 \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot \alpha}{k}} \quad (3a)$$

hängt also tatsächlich außer von der Zahl der mit dem betreffenden Austrittspotential emittierenden Zentren noch von dem Temperaturkoeffizienten α ab; und das *gemessene* Austrittspotential ψ ist der bei linearer Abhängigkeit auf $\vartheta = 0$ extrapolierte Wert.

Eine Temperaturabhängigkeit von ψ wurde nun in der Tat bei mit Bariumatomen besetzten Nickelkathoden gefunden²⁾ und später von anderen Autoren bestätigt³⁾; sie kann also auch bei Silberoxyd-Caesium-Kathoden auftreten und infolge einer durchaus möglichen Veränderung des Temperaturkoeffizienten α mit der Aktivierung die starke Veränderlichkeit der Mengenkonstanten hervorrufen. Eine Temperaturabhängigkeit von ψ würde auch den aus Tabelle 3 und 4 zu ersiehenden Unterschied zwischen dem lichtelektrisch und thermisch gemessenen Austrittspotential erklären können. Ist nämlich α positiv, so ist naturgemäß der auf den absoluten Nullpunkt extrapolierte Wert ψ des Austrittspotentials kleiner als der bei Zimmertemperatur lichtelektrisch gemessene Wert Φ .

Wir haben nun α , A_0 und ψ_ϑ für $\vartheta = 380^\circ$ abs. unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit des Austrittspotentials berechnet, indem wir nach den obigen Überlegungen

$$\psi + \alpha \cdot 293 = \Phi \quad (4)$$

setzten, so daß ψ_ϑ nach der Beziehung

$$\psi_\vartheta \equiv \psi + \alpha \cdot \vartheta = \Phi + \alpha (\vartheta - 293) \quad (5)$$

erhalten wurde.

In der ersten Versuchsreihe ergaben sich für α Werte, die mit zunehmender Aktivierung von $5,2 \cdot 10^{-4}$ bis $14,3 \cdot 10^{-4}$ Volt/Grad ansteigen.

¹⁾ W. Schottky u. H. Rothe im Handb. d. Experimentalphysik 13, 2. Teil, S. 164. — ²⁾ R. Suhrmann und R. Deponte, ZS. f. Phys. 86, 615, 1933. — ³⁾ Z. B. D. B. Langmuir, Phys. Rev. 49, 428, 1936, bei Th auf W.

Während die gemessene Konstante A im Laufe der Aktivierung um 8 Zehnerpotenzen abnahm, fällt A_0 nur um 4 Zehnerpotenzen mit zunehmender Formierung. Das nach Gleichung (5) berechnete Austrittspotential ψ_g ist, der höheren Temperatur von 380° abs. entsprechend, etwas größer als Φ , das bei 293° abs. gemessen wurde, und ändert sich mit der Formierungstemperatur proportional Φ , von $\psi_g = 1,991$ bei $\Phi = 1,946$ auf $\psi_g = 1,612$ bei $\Phi = 1,487$ Volt.

In der zweiten Versuchsreihe nimmt α mit zunehmender Formierungstemperatur von $22,4 \cdot 10^{-4}$ auf $11,0 \cdot 10^{-4}$ ab und steigt dann wieder bis $16,7 \cdot 10^{-4}$ Volt/Grad an. In derselben Weise ändert sich auch A_0 , und zwar maximal um 4 Zehnerpotenzen, wie in der ersten Versuchsreihe. Die Unterschiede der A_0 -Werte beider Versuchsreihen sind wesentlich geringer als die der A -Werte. Den gleichen Gang wie α und A_0 zeigt ψ_g , das von $\psi_g = 1,878$ bei $\Phi = 1,683$ auf $\psi_g = 1,529$ bei $\Phi = 1,433$ abnimmt und dann auf $\psi_g = 1,697$ Volt bei $\Phi = 1,552$ Volt anwächst. Auch hier ändert sich ψ_g proportional Φ mit fortschreitender Formierung. Der Unterschied im Verhalten der lichtelektrischen und thermischen Emissionskonstanten der zweiten Aktivierungsreihe verschwindet somit bei Einführung der Temperaturabhängigkeit des Austrittspotentials.

Es besteht also, insbesondere bei der zweiten Versuchsreihe, die Möglichkeit, die Veränderung der thermischen Emissionskonstanten während der Aktivierung auf das Verhalten der lichtelektrischen Konstanten zurückzuführen und damit die Veränderung beider Emissionsarten während der Aktivierung durch dieselbe Veränderung der physikalisch-chemischen Beschaffenheit der Kathodenoberfläche zu erklären.

Die hierzu erforderliche Annahme eines positiven Temperaturkoeffizienten des Austrittspotentials wurde in früheren Untersuchungen durch experimentelle Befunde bestätigt: Bei atomarem Ba auf Ni-Unterlage wurde $\alpha = + 3,3 \cdot 10^{-4}$ gefunden, und bei Th auf W erhielt D. B. Langmuir $\alpha = + 1,6 \cdot 10^{-4}$ Volt/Grad. Daß die oben angegebenen positiven Temperaturkoeffizienten bei Cs auf Cs_2O größer als bei Ba auf Ni und Th auf W ausfallen, könnte wohl zum Teil durch die geringeren Adsorptionskräfte erklärt werden. Auch die Änderung des Temperaturkoeffizienten mit der Formierung wäre verständlich, denn α dürfte in hohem Maße von der Verteilung und dem Bindungszustand der adsorbierten Caesiumatome und damit von der Formierungstemperatur abhängen. Teilweise könnte jedoch der verhältnismäßig große α -Wert bei Cs auf Cs_2O darauf zurückzuführen sein, daß auch bei derselben Temperatur noch ein gewisser Unterschied zwischen ψ und Φ besteht, daß also die für die Freimachung eines Elektrons

erforderliche Energie bei thermischer Energieaufnahme kleiner ist als bei Aufnahme von Strahlungsenergie¹⁾. Es ist dabei gleichgültig, ob man eine Überlagerung von innerer thermischer Anregung und Austrittsarbeit bzw. innerem und äußerem Photoeffekt²⁾ annimmt oder nur mit *einem* Prozeß rechnet. Die Entscheidung, ob ψ und Φ auch bei gleicher Kathodentemperatur einen Unterschied aufweisen, kann nur experimentell getroffen werden.

Für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchung mit experimentellen Hilfsmitteln danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Breslau, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität und der Technischen Hochschule.

¹⁾ Vgl. hierzu De Boer, Elektronenemission und Adsorptionerscheinungen, Leipzig 1939, S. 268. — ²⁾ R. Suhrmann, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **13**, 192 unten, 1934; G. Maurer, *ZS. f. Phys.* **118**, 104, 1941.

Zur Kenntnis des Selenphotoelements. V. Einwirkung von α -Strahlen.

Von A. Becker in Heidelberg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1941.)

Es wird die Einwirkung von α -Strahlen auf normale Selenphotoelemente verfolgt mit der Absicht, mit diesen intensiven Energieträgern im wesentlichen diejenige Zone — Randschicht — zu erfassen, welche für die charakteristischen Eigenschaften dieser Leiter-Halbleitersysteme als verantwortlich betrachtet wird und deren strukturelle Ergründung fortgesetzte Aufgabe des Experiments ist. Es findet sich, daß die α -Strahlung selbst in der verwandten Stärke keine meßbare elektromotorische Wirkung besitzt, daß sie aber die Photowirkung in einer Weise herabsetzt, die einer zeitlich schnell fortschreitenden, nahe vollständigen und nicht rückgängigen Zerstörung der für die Photowirkung maßgebenden Bedingungen gleichkommt. Die Ursache dieser Erscheinung liegt, soweit bisher geprüft, weder in Veränderungen der optischen Eigenschaften, noch in groben Modifikationsänderungen des Sels. Auch sind elektrische Veränderungen im Gesamtmaterial des Halbleiters offenbar von nicht wesentlichem Einfluß, da die Wirkung ausschließlich der α -Strahlung zukommt, während intensive γ -Bestrahlung vergleichsweise bedeutungslos bleibt.

Für die ausreichende Ergründung der Elementarvorgänge im Photoelement ebenso wie in der Gleichrichterzelle ist es von besonderer Bedeutung, die bisherige Erfahrung vorzugsweise in der Richtung zu erweitern, daß sie zu möglichst unmittelbarer und eindeutiger Erfassung der Randzone zwischen Deckelektrode und Halbleiter führt, die, sei sie physikalisch oder chemisch ausgezeichnet, offenbar das wesentliche Bestimmungsstück für den Zellenmechanismus ist. Daß der Elektronenerregung in dieser Zone eine Rolle zukommt, haben u. a. frühere Beobachtungen der Einwirkung von Kathodenstrahlen¹⁾ unmittelbar ersichtlich gemacht. Daß daneben aber noch mit besonderen Vorgängen und Schichteigenschaften zu rechnen ist, wird durch die gegenwärtige Untersuchung kenntlich. Sie bedient sich einer Strahlung, deren unmittelbare Wirkung infolge ihrer geringen Eindringtiefe überwiegend auf die zu studierende Randzone beschränkt ist und dort zu einer erheblichen Veränderung der vorhandenen Elektronenkonzentration führt mit dem neuartigen Ergebnis einer ausgesprochenen Herabsetzung der photoelektrischen Wirksamkeit der Zelle.

1. Die Versuchsweise besteht darin, daß die zu untersuchende Vorderwandzelle in einem mit Radium-Emanation beschickten Raum der α -Strahlung ausgesetzt und dort auf ihr elektrisches und photoelektrisches

¹⁾ A. Becker u. E. Kruppke, ZS. f. Phys. 107, 474, 1937.

Verhalten über längere Zeiten untersucht wird. Die Zelle S (Fig. 1) befindet sich hierzu in einer Metallbüchse M , die einerseits mit einer Quarzglasplatte Q , andererseits mit einer Hartgummischeibe H gasdicht abgeschlossen ist. Die Hinterwand der Zelle ist mit der Steckerelektrode St , die Vorderwand mit dem Gehäuse verbunden, das durchweg geerdet wird, so daß alle im folgenden erwähnten Vorzeichen der Zellenspannung gegen Erde sich auf die Hinterelektrode beziehen und die Ströme positiv gerechnet werden, wenn sie in der Zelle von der Hinterwand zur Deckelektrode fließen. Wie in den vorausgegangenen Arbeiten¹⁾ wird die Leerlaufspannung E_{∞} mit einem hochempfindlichen Quadrantelektrometer

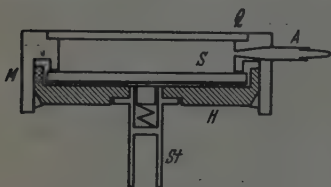


Fig. 1. Zellenanordnung.

gemessen, während zur Strommessung ein Zeigergalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $4,8 \cdot 10^{-7}$ A/Sk. und 75Ω Innenwiderstand dient, dem nach Bedarf ein geeigneter Nebenschluß zugeschaltet wird. Die Untersuchung, über die zunächst zu berichten ist, bezieht sich auf die Leerlauf-

spannung und die Kurzschlußstromstärke J_0 bei Belichtung und auf den Verlauf der Gleichstrom-Kennlinie bei der unbelichteten und belichteten Zelle unter Berücksichtigung der in den früheren Arbeiten gesammelten Erfahrung. Zur Belichtung dient eine über der Zelle befindliche intensive Niedervoltlampe streng konstant gehaltener Lichtstärke, die an der Zelle ohne Lichtfilter Beleuchtungsstärken von rund 3000 bis 8000 Lux hervorruft. Die Messungen werden im allgemeinen mit einigen ausgewählten Schottschen Lichtfiltern durchgeführt, welche die längerwellige Lichtstrahlung bis zu einer relativ scharfen kurzwelligen Grenze hin durchlassen. Zur Beobachtung kommt eine Reihe von Zellen der S. A. F. Nürnberg, die verschiedenen, zeitlich weit auseinanderliegenden Sendungen angehören.

Jede über eine mehr oder weniger lange Zeitdauer ausgedehnte Versuchsreihe wird in der Weise durchgeführt, daß nach Einbau einer Zelle zunächst ihre Eigenschaften festgestellt werden, daß die Büchse dann bei A an die Emanationspumpe angesetzt, mit Emanation beschickt und hierauf abgeschmolzen genau in ihre ursprüngliche Lage gegenüber der Belichteinrichtung zurückgebracht wird, wo dann die Messungen zu beliebiger Zeit wiederholt werden können. Zur Ermittlung des Radiumäquivalents

¹⁾ A. Becker, ZS. f. Phys. 112, 629, 1939; 114, 342, 1939.

der Strahlung dient ein kleiner Glasansatz der Büchse, der mit ihr mit Emanation gefüllt und hierauf abgeschmolzen im γ -Kondensator gemessen wird. Nach mehreren Tagen, wenn rasche Änderungen der Zelleneigenschaften nicht mehr erfolgen, wird auch die Büchse selbst im γ -Kondensator gemessen. Die benutzten Ausgangs-Ra-Äquivalente liegen zwischen 10 und 90 mg.

2. Eine *elektromotorische Erregung* der Selenelemente durch die radioaktive Strahlung der genannten, relativ erheblichen Stärke ist mit den benutzten Meßmitteln ($> 0,1$ Millivolt und $> 10^{-7}$ Amp.) in keinem Falle auch nur andeutungsweise beobachtbar geworden. Da-

gegen tritt in allen Fällen, in denen die α -Strahlung die Deckelektrode der Zellen zu durchdringen vermag, eine sehr auffallende Beeinträchtigung der *Photowirkung* ein, die offenbar der Einwirkung dieser Strahlung auf die photoelektrisch wirksame Randschicht der Elemente zuzuschreiben ist. Um die Erscheinung in möglichstster Deutlichkeit zu erhalten, ist Wert darauf gelegt, vorwiegend un-

lackierte Zellen zu benutzen, so daß bei der geringfügigen Schichtdicke der Deckelektrode (Gold) kaum mit irgendeiner Behinderung des Durchtritts der α -Strahlen gerechnet werden muß. Ein Versuchsbeispiel für die zeitliche Abnahme des photoelektrischen *Kurzschlußstromes* J_0 mit zunehmender Strahleinwirkung in mg-Stunden findet sich in Fig. 2. Es ist für die Erscheinung charakteristisch, daß die Stromverringerung sogleich nach Beginn der α -Bestrahlung besonders erheblich ist und später langsamer fortschreitet. Es ist weiter zu beachten, daß dieser Gang, soweit untersucht, praktisch unabhängig ist von der erregenden Lichtsorte. Die Messungen werden meist mit den verzeichneten vier verschiedenen Schott'schen Lichtfiltern durchgeführt, deren praktische Durchlässigkeitsgrenze nach kurzen Wellen hin auf Fig. 2 vermerkt ist. Man erkennt diese Übereinstimmung im relativen Gang von J_0 aus der gestrichelten Kurve Q, welche

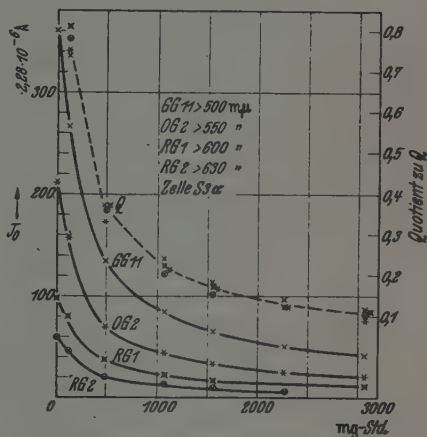


Fig. 2. Zeitliche Abnahme des Photostroms mit der α -Bestrahlung.

die Punkte verbindet, die für die vier Lichtfilter die jeweiligen Werte von J_0 in Bruchteilen des Ausgangswertes (rechte Ordinate) bezeichnen. Dieses allen beobachteten Zellen gemeinsame Ergebnis deutet an, daß die auftretenden Veränderungen offenbar nicht die optischen Eigenschaften der wirksamen Zone betreffen. Es ist weiter hervorzuheben, daß diese Veränderungen nicht einfach solche der Elektronenkonzentration bzw. Elektronenverteilung in der Randschicht sein können. Denn die Empfindlichkeitsabnahme der Elemente schreitet zeitlich fort, während die α -Strahlung mit der Emanation abklingt, und es ist in absehbarer Zeit auch keine Erholung der Zellen nachweisbar, wenn die α -Bestrahlung fehlt.

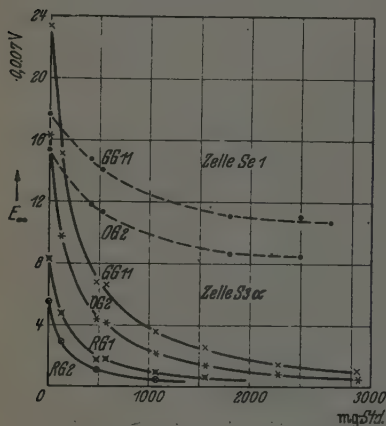


Fig. 3. Zeitliche Abnahme der Photo-spannung mit der α -Bestrahlung.

Für die Abnahme der Photo-spannung E_∞ mit der α -Bestrahlung gibt Fig. 3 zwei Beispiele. Sie beziehen sich auf zwei im quantitativen Ablauf der Erscheinung unterschiedene Fälle, die bei den einzelnen Untersuchungen kenntlich geworden sind. Während im einen Falle die Leerlaufspannung ebenso wie die Photostromstärke rasch zu kleinen Werten absinkt ($S3\alpha$), ist die Abnahme im anderen Falle erheblich geringer und bald kaum mehr fortschreitend ($Se1$). Das erstere

Verhalten zeigten alle unlackierten Photoelemente einer älteren Lieferung, die im allgemeinen einen relativ geringen Widerstand und wenig ausgeprägte Gleichrichtereigenschaften besitzen; das abweichende Verhalten ist dagegen bei neueren Elementen mit höherem Widerstand und ausgesprochenenerer Gleichrichtung beobachtet worden, während keine bemerkenswerten Unterschiede in der photoelektrischen Empfindlichkeit vorhanden sind¹⁾.

3. Um weiter vorzudringen, seien die Kennlinien betrachtet. Fig. 4 zeigt für die Zelle $S3\alpha$ den Einfluß zunehmender α -Bestrahlung auf die

¹⁾ Nach freundl. Angabe der Lieferfirma entstammen beide Zellarten der gleichen Fabrikationsserie; nur das Aufbringen der Deckelektroden erfolgte bei den neueren Zellen kurz vor deren Lieferung.

Strom-Spannungsbeziehungen der unbelichteten und der durch das Filter GG 11 belichteten Zelle. Man sieht, daß die Steilheit der Dunkelkurve mit zunehmender Bestrahlungsdauer (angegeben in Stunden) wächst, derart, daß die schon anfänglich geringe Unsymmetrie des positiven Astes gegenüber dem negativen immer mehr verschwindet. Gleichzeitig rückt die Belicht-Kennlinie nach links, um nach längerer α -Bestrahlung nahe mit der gleichzeitigen Dunkelkurve zusammenzufallen. Die Wirkung der α -Strahlung besteht hiernach im wesentlichen darin, daß der Dunkelwiderstand

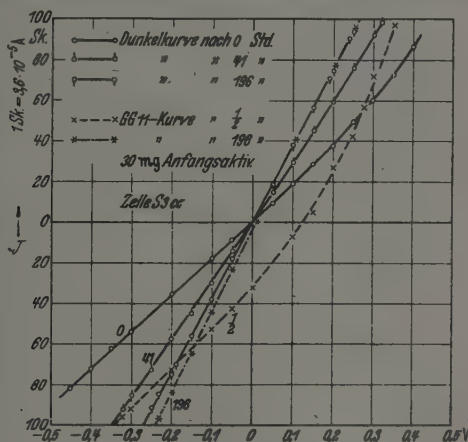


Fig. 4. Dunkel- und Belicht-Kennlinien einer niederohmigen Zelle.

der Zelle verringert und jede auf die Gegenwart einer ausgezeichneten Randschicht hinweisende Sondereigenschaft des Leiter-Halbleitersystems praktisch beseitigt wird.

Diese Erscheinung sei an einem zweiten Beispiel gleicher Art noch etwas deutlicher veranschaulicht. Fig. 5 zeigt für ein ähnliches Element ($S1\alpha$) die allmähliche Verlagerung der Dunkelkurve mit der Dauer der α -Bestrahlung. Die im negativen Teil stärkere, im positiven langsamere Zunahme der Kurvensteilheit und die Annäherung an volle Geradlinigkeit, d. h. das Verschwinden jeder Gleichrichterwirkung (wenigstens innerhalb des betrachteten Spannungsbereichs), wird voll ersichtlich. Fig. 6 stellt für die gleiche Zelle die allmähliche Verlagerung und Streckung der GG 11-Kurve heraus. Der Übergang der anfänglich stark unsymmetrischen Kurve in die angenäherte Linearität und ihre Annäherung an die aus Fig. 5 übernommene zugehörige Dunkelkurve geht hier klar hervor.

Über die Beeinflussung der Kennlinien der oben an zweiter Stelle genannten Photoelemente gibt Fig. 7 ein Beispiel. Diese Elemente zeigen schon für geringe Spannungen ausgesprochene Gleichrichtereigenschaften (man vgl. die Verschiedenheit des Ordinatenmaßstabs der Dunkelkurven), und ihr Widerstand in der Sperrrichtung ist relativ hoch. Hier führt nun die α -Bestrahlung in beiden Zweigen nicht, wie oben, zu einer Verkleinerung, sondern zu einer Vergrößerung des Dunkelwiderstandes, was allerdings

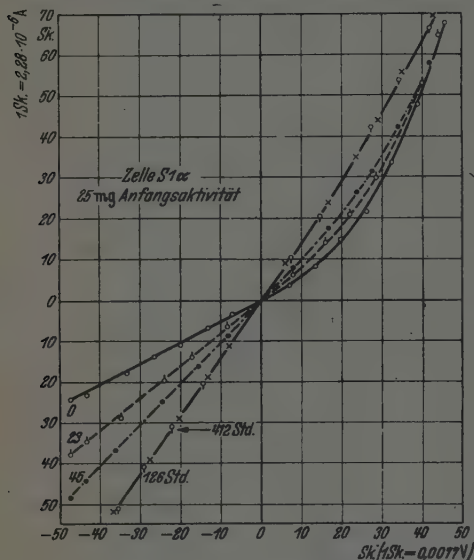


Fig. 5. Dunkel-Kennlinien einer Zelle mit schwacher Gleichrichtung.

ebenfalls einer Verringerung der Unipolarität gleichkommt. Der Einfluß der Belichtung tritt auch hier durch die α -Bestrahlung zurück, wie aus der gegenseitigen Annäherung der Dunkel- und GG 11-Kurven zu sehen ist. Es ist verständlich, daß bei den steigenden Widerständen die Spannung höher bleiben kann, während die Photoströme zeitlich stark absinken. Dann muß aber die Quelle der gemessenen Spannungsdifferenz noch in derjenigen Zone liegen, welche der photoelektrischen

Wirkung unterliegt, und es ist zu schließen, daß diese Zone von der α -Strahlung in diesen Fällen nicht restlos erfaßt wird. Für die Widerstandsvergrößerung ist eine Deutung noch nicht ersichtlich.

4. Als Ursache der besprochenen Erscheinungen ist bisher die α -Bestrahlung der Zellen genannt worden ohne nähere Begründung der Richtigkeit dieser Auffassung. Wenn auch schon in der Tatsache, daß die Veränderung der Zellen unmittelbar nach der Beschickung mit Emanation einsetzt, ein erster Hinweis auf die α -Strahlung erblickt werden darf, so seien hier doch weitere Prüfungen hervorgehoben.

Ein erster Versuch bestand darin, daß eine unlackierte Zelle der ersten Art (SGL α) mit einer Glimmerfolie von 0,016 mm Dicke bedeckt in der

Emanationsbüchse gemessen wurde. Da die Reichweite der Ra-C'- α -Strahlen in Glimmer rund 0,04 mm beträgt, ist damit ein Eindringen in das Photoelement zwar nicht ausgeschlossen, aber dennoch eine Verringerung der Wirkung zu erwarten. Eine Wirkung konnte auch deshalb nicht ganz ausbleiben, weil die Folie sich nicht so eng der Deckelektrode anlegte, daß nicht noch ein Teil der Emanation zwischen beide eindringen konnte. Die beobachtete Abnahme des mit GG 11-Belichtung erhaltenen Photostromes in Abhängigkeit von der Zahl der mg-Stunden zeigt die Kurve $SG1\alpha$ der Fig. 8. Vergleicht man diese Abnahme etwa mit den Kurven der Fig. 2 oder mit der Kurve $S2\alpha$ der Fig. 8, die an einer nicht bedeckten Zelle gleicher Art sich fand, so ist die wesentliche Verlangsamung des Bestrahlungseffekts durch die Glimmerbedeckung augenscheinlich.

Zur unmittelbaren Prüfung eines etwaigen Einflusses der γ -Strahlung wurden mehrere Photoelemente über lange Zeiten dauernd der γ -Strahlung eines in Glas eingeschmolzenen Radiumpräparats von 32 mg ausgesetzt, das in wenigen mm Abstand über der Deckelektrode der Elemente lag.

Ebenso wie die oben benutzte α -Strahlung rufen auch diese relativ intensiven γ -Strahlen keine merkliche elektromotorische Erregung der geprüften Elemente hervor. Es fehlt aber auch im Gegensatz zur α -Strahlung jede sonstige Beeinflussung der Elemente zum mindesten innerhalb einer γ -Bestrahlung von vielen tausend mg-Stunden. In Fig. 8 zeigen die oberen Kurven $Z\gamma 2$ und $Z\gamma 3$ die praktische Konstanz des mit GG 11-Filter gemessenen Photostromes über eine γ -Bestrahlung von rund 7000 mg-Stunden, und die gleiche Konstanz besitzt auch die Photospannung. Daß das Hinzukommen der α -Strahlung auch bei diesen Elementen sofort ein kräftiges Absinken von J_0 hervorruft, wird durch die an $Z\gamma 2$ sich anschließende Kurve α gezeigt. Zum entsprechenden Ergebnis führt die Verfolgung der Kenn-

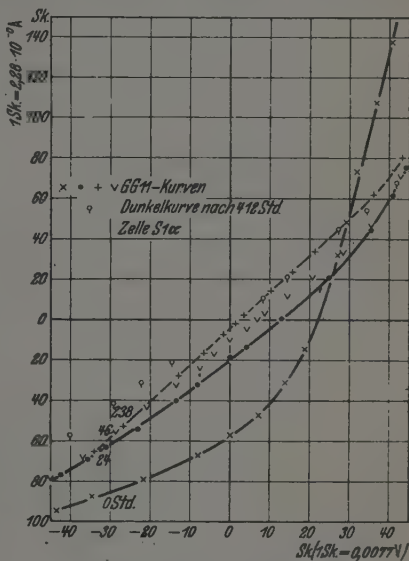


Fig. 6. Belicht-Kennlinien einer Zelle mit schwacher Gleichrichtung.

linien. Aus dem unteren Teil der Fig. 8 wird ersichtlich, daß die Dunkelkennlinie d der Zelle $Z\gamma 2$ durch die γ -Bestrahlung von 3800 mg-Stunden

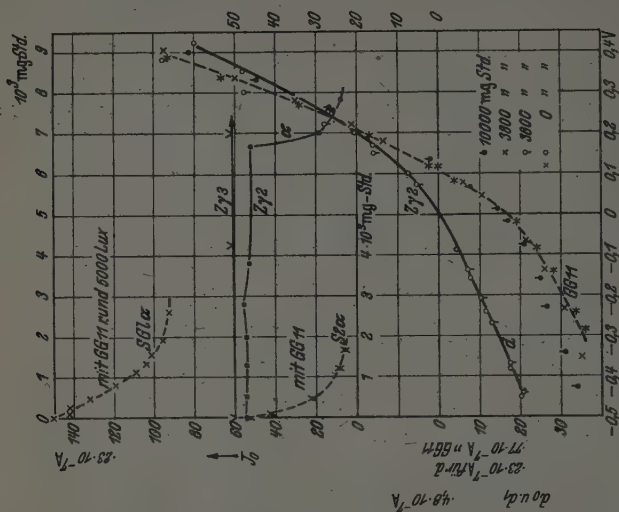


Fig. 8. γ -Bestrahlung der Zellen.

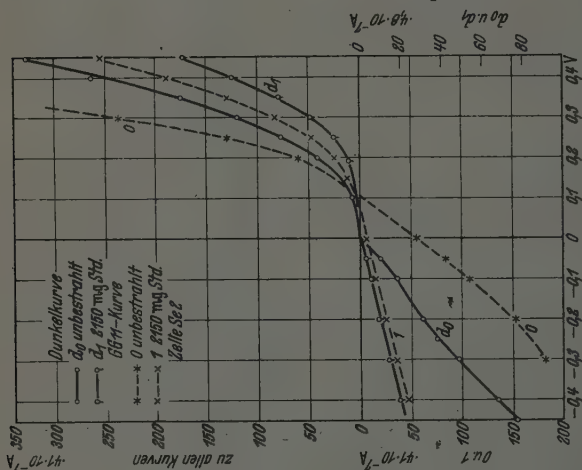


Fig. 7. Kennlinien einer hochohmigen Zelle mit guter Gleichrichtung.

keine nennenswerte Änderung erfährt und daß bei der Belichtkennlinie für GG 11 erst bei 10000 mg-Stunden eine kleine Zellenveränderung sich bemerkbar macht.

Es wurde schließlich eine ausgesprochene Gleichrichterzelle mit dicker aufgespritzter Deckelektrode in der Emanationsbüchse während 18 Tagen

bei 21,5 mg Anfangsaktivität der α - und γ -Strahlung ausgesetzt und dabei keinerlei Veränderung der Zellenkennlinie beobachtet. Da die α -Strahlen in diesem Falle die Deckelektrode überhaupt nicht durchdringen, spricht das Ergebnis wieder für die praktische Unwirksamkeit der vorhandenen γ -Strahlung. Gleichzeitig muß auch jeder nennenswerte Einfluß einer β -Strahlung der benutzten Präparate, wie er früher¹⁾ für gute Isolatoren in hohen elektrischen Feldern festgestellt werden konnte, als nicht wesentlich für das gegenwärtige Problem bezeichnet werden.

5. Es liegt nahe, den Einfluß der α -Bestrahlung auch auf die *Wechselstromeigenschaften* der Photoelemente zu untersuchen. Ohne an dieser Stelle hierauf näher einzugehen, soll insbesondere die erhebliche Erniedrigung der mit Niederfrequenz gemessenen Zellenkapazität hervorgehoben werden und das Zurücktreten des Belichtungseinflusses auch im Hochfrequenzgebiet. Die Klärung dieser Erscheinungen im einzelnen wird sich auf die kürzlich zu Fragen ähnlicher Art erschienenen theoretischen Untersuchungen²⁾ stützen müssen, worauf später zurückzukommen sein wird.

6. Es ist nun noch auf die Frage nach den möglichen *Ursachen* der beobachteten *Strahlenwirkung* einzugehen.

Wenn die für den Lichtdurchtritt erforderliche Deckplatte Q (Fig. 1) der Emanationsbüchse aus Glas besteht, so tritt unter dem Einfluß der radioaktiven Strahlung eine von dessen Zusammensetzung abhängige Färbung ein, welche den Lichtdurchtritt und damit auch die photoelektrische Wirkung auf das Senelement schwächt. Ein Beispiel hierfür findet sich in der ersten Reihe der Tabelle 1. Es wird hier ebenso wie in den anderen mitgeteilten Zahlenreihen jeweils die durchgehende Lichtintensität J in Bruchteilen der durch die *reine* (im vorliegenden Falle also nicht radioaktiv gefärbte) Platte hindurchgehenden J_0 verzeichnet, so daß die Schwächungsangaben sich ausschließlich auf die gerade interessierende Absorptionsschicht beziehen. Über die spektrale Durchlässigkeit des reinen Glases brauchen danach keine Vergleichsangaben gemacht zu werden. Die Zahlenwerte sind Ergebnisse okularer Beobachtungen³⁾ am Spektralphotometer. Die verwandte Glasplatte wird in der Emanationszelle gebräunt, wobei die Durchlässigkeit für die kürzeren Lichtwellen stärker verringert wird als

¹⁾ A. Becker, Ann. d. Phys. 12, 124, 1903; 13, 394, 1904. — ²⁾ F. Goos, ZS. f. Phys. 113, 334, 1939; E. Spenke, Wiss. Veröffentl. Siemens-Werken 20, 40, 1941; F. Goos, Ann. d. Phys. 40, 425, 1941. — ³⁾ Für ihre Hilfe bei diesen Ausmessungen habe ich meiner Mitarbeiterin Frl. Dr. J. Schaper zu danken.

für die längeren. Es mag interessieren, daß diese Veränderung durch mehrstündige Erhitzung auf 200° nahezu rückgängig wird.

Tabelle 1. Optische Schichtveränderung unter radioaktiver Bestrahlung.

	Durchlässigkeit J/J_0 für die Wellen in $m\mu$						
	665	636	608	582	563	547	532
Glasplatte 1 mm dick, 2500 mg-Std.							
Bestrahlt		0,782	0,747	0,726	0,711		0,670
Erhitzt			0,955		0,941		0,922
Goldschicht $6,7 \cdot 10^{-4}$ g/cm ² , 3100 mg-Std.							
Vor α ¹⁾		0,116	0,137	0,157	0,173		0,214
Nach α		0,113	0,129	0,149	0,159		0,195
Rote Selschicht 0,0001 g/cm ² , 2400 mg-Std.							
Vor α	0,874	0,626	0,523	0,423	0,196	0,075	0,032
Nach α	0,945	0,700	0,507	0,402	0,207	0,081	0,033
Nach 15 Tagen ..	0,871	0,654	0,513	0,414	0,194	0,073	0,029

Um die photoelektrischen Messungen von diesen Verfärbungen des Glases unabhängig zu machen, wird die Emanationsbüchse in allen Versuchen, wie im 1. Abschnitt erwähnt, mit einer geschmolzenen Quarzplatte abgedeckt, die keinerlei Änderung ihrer Durchlässigkeit erkennen läßt. Es werden deshalb auch die anderen zu prüfenden Schichten jeweils auf Quarz niedergeschlagen und in solcher Weise der radioaktiven Bestrahlung ausgesetzt.

Zu untersuchen ist nämlich noch, ob etwa die optischen Eigenschaften der Deckelektrode (Gold) der Photoelemente eine Veränderung erfahren könnten. Hierzu wurden Gold-Zerstäubungsschichten auf Quarz in einer Emanationszelle über lange Zeiten den radioaktiven Strahlen ausgesetzt. Ein Beispiel für die Ergebnisse der optischen Durchlässigkeitsmessungen vor und nach der Bestrahlung findet sich im zweiten Teil der Tabelle 1. Es zeigt, daß von dieser Seite keine Störung der Versuche vorhanden ist.

Die wichtigste Frage ist die nach dem Einfluß der α -Strahlen auf das Selen. Von ihrer erschöpfenden Beantwortung ist am ersten die Klärung des beschriebenen Gesamtphänomens und damit auch der Frage nach der Struktur der wirksamen Schicht des Photoelements zu erwarten. Es bedarf hierzu eingehenderer Untersuchung, über die ich demnächst zu berichten hoffe. Gegenwärtig soll vorläufig nur auf die Angaben des dritten Teiles

¹⁾ Mit α sei die wesentliche radioaktive Bestrahlung angezeigt, wobei aber nicht gemeint sei, daß nicht auch β - und γ -Strahlen beteiligt sein könnten.

der Tabelle 1 verwiesen werden. Sie zeigen die spektrale Durchlässigkeit einer auf Quarz befindlichen vollkommen homogenen, klar durchsichtigen roten Selenschicht und ihre Beeinflussung durch die radioaktive Bestrahlung. Es hat den Anschein, daß die Durchlässigkeit im Rot eine geringe Steigerung erfährt, die nach längerem Liegen der Schicht im Exsikkator wieder rückgängig wird. Jedenfalls kann in diesem optischen Ergebnis keine Erklärung für die mitgeteilten photoelektrischen Beobachtungen gefunden werden, was darauf hinweist, daß der besonderen Struktur der photoelektrisch maßgebenden Zellensubstanz noch weiter nachgegangen werden muß.

Trotz dieser mehr nach der negativen Seite liegenden Aussagen der vorliegenden Untersuchung dürfen wohl in ihren Ergebnissen Anzeichen weiteren Eindringens in die Kenntnis des Erscheinungsgebietes erblickt werden. Jedenfalls führt die α -Strahlung als eine in den Halbleiter geführte Sonde zu Feststellungen, die mit zu verwerten sind, um zu einem abschließenden Verständnis des Photoelements zu gelangen.

Für weitgehende Förderung der Untersuchungen auf diesem Gebiet habe ich dem Herrn Reichspostminister Dr. Ohnesorge zu danken. Die benutzten Photoelemente stellte die Direktion der S. A. F. Nürnberg, die reichlich erforderlich gewesene flüssige Luft die Direktion der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh., dankenswerterweise zur Verfügung.

Heidelberg, Philipp-Lenard-Institut der Universität.

Der Einfluß von Kristallgitter-Interferenzen auf die Abbildung im Elektronenmikroskop.

Von H. Boersch.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1941.)

Von verschiedenen Seiten wurden bei der elektronenmikroskopischen Hellfeldbeobachtung dünner Kristalle ungedeutete Schwärzungslinien gefunden, die nicht durch die Massendickenstruktur des Kristalls bedingt sind. Es wird mit Hilfe schattenmikroskopischer Aufnahmen gezeigt, daß diese Linien als Folge der Schwächung des Primärstrahles durch Kristallgitter-Interferenzen auftreten und mit der Verbiegung des Kristalls zusammenhängen. Aus den Schwärzungslinien kann die Verbiegung des Kristalls bestimmt werden, falls die Kristallgitter-Interferenzen bekannt sind, denen sie ihre Entstehung verdanken.

In einer Arbeit über die Beziehungen von Bild und Beugungsbild im Elektronenmikroskop¹⁾ zeigte der Verfasser, daß durch die Auswirkung von Elektronen-Interferenzen am Kristallgitter Bildkontraste entstehen können, die nicht durch die Massenverteilung im Objekt bedingt sind. Im Bilde einer Goldfolie gelang der Nachweis dieser neuen Kontraste schon bei geringer Vergrößerung und Auflösung. Wichtig für die Anwendungsmöglichkeit dieser Untersuchung ist, daß schon damals mit Linsenöffnungen ($1 \cdot 10^{-2}$) gearbeitet wurde, die in der Größenordnung der heute im Übermikroskop verwendeten Linsenöffnungen liegen und jedenfalls um etwa den Faktor 3 kleiner waren als der Ablenkwinkel ($3 \cdot 10^{-2}$) des kleinsten Debye-Scherrer-Ringes (111) des durchstrahlten Objekts.

Es wurde gezeigt, daß bei Dunkelfeldbeleuchtung diejenigen Kristalle besonders hell erscheinen, deren Kristallgitter-Interferenzen in den zur Abbildung benutzten Streubereich hineinfallen und zur Bilderzeugung beitragen. Der Nachweis erfolgte bei schiefer Dunkelfeldbeleuchtung aus der Kontraständerung zweier Aufnahmen, bei denen jeweils verschiedene Ausschnitte des (200)-Ringes und damit die Kristallgitter-Interferenzen verschieden orientierter Kristalle das Bild erzeugten.

In der Untersuchung der Hellfeldabbildung wurde darauf hingewiesen, daß durch Ansprechen von Interferenzstrahlen, deren reflektierende Netzebenen in die richtige Stellung gedreht werden, eine Schwächung des ungestreuten Strahles eintritt. Es werden also im Gegensatz zur Dunkelfeldabbildung diejenigen Kristalle des Bildes dunkler erscheinen, die Anlaß zu Kristallgitter-Interferenzen geben und deren Kristallgitter-Interferenzen

¹⁾ H. Boersch, Ann. d. Phys. (5) **26**, 631, 1936, u. ebenda (5) **27**, 75, 1936.

nicht in den Öffnungskegel der Linse gelangen. Der Nachweis erfolgte durch die Kontraständerung zweier Aufnahmen, die mit verschiedenen Linsenöffnungen aufgenommen waren, so daß bei kleiner Linsenöffnung ($1 \cdot 10^{-2}$) keine Kristallgitter-Interferenzen, bei großer Linsenöffnung ($8 \cdot 10^{-2}$) dagegen die kräftigen Kristallgitter-Interferenzen bis zum (420)-Ring zur Bilderzeugung beitragen konnten.

Teile des Objekts, die im Hellfeld durch das Auftreten von Kristallgitter-Interferenzen dunkler erscheinen, können also im Dunkelfeld heller erscheinen als andere Partikel gleicher Massendicke. Es wurde ausdrücklich hervorgehoben, daß das Hell- und Dunkelfeldbild nicht mehr eindeutig ist, da man zwischen Dicken- und Kristallagerungsstruktur unterscheiden muß, denn das Auftreten der Kristallgitter-Interferenzen ist von der Neigung des Kristallgitters zur Foliennormalen — also zum Primärstrahl — abhängig.

Der gleiche Effekt tritt selbstverständlich auch im Elektronen-Übermikroskop auf. Borries und Ruska¹⁾ zeigten, daß schon Neigungsänderungen der einfallenden Strahlung von 10^{-3} genügten, um starke Kontrastverschiebungen bei der Hellfeldabbildung dünner Chromrauch-Einkristalle zu erzielen. Auch von Kinder²⁾ gefundene Schwärzungsunterschiede praktisch gleichstarker Magnesiumoxydkristalle wurden auf verschiedene Neigung dieser Kristalle zum Primärstrahl und die besprochene Kristallgitterwirkung zurückgeführt.

Neuerdings wurden nun von verschiedenen Seiten^{3) 4) 5)} Schwärzungslinien bei der elektronenmikroskopischen Abbildung dünner Einkristalle beobachtet, die nicht in der Massendickenstruktur des Objekts begründet sein können, da sie bei Neigung des Objekts einen anderen Verlauf zeigen. M. v. Ardenne⁴⁾ schreibt in diesem Zusammenhang: „Auch die für große Objektivaperturen (Objektivapertur größer als der Winkelabstand des innersten Interferenzpunktes oder -ringes)⁶⁾ von Boersch⁷⁾ diskutierte und nachgewiesene Mehrdeutigkeit der Schwärzungsstruktur bei kristallinen Objekten kann hier nicht zur Erklärung hinzugezogen werden, weil die benutzten Objektivaperturen mindestens eine Größenordnung unter dem genannten Winkelwert bleiben. Eine weitergehende Überlegung ergab, daß auch der Kossel-Möllenstedt-Effekt keine befriedigende Erklärung zu

¹⁾ B. v. Borries u. E. Ruska, Naturwiss. 28, 366, 1940. — ²⁾ E. Kinder, ZS. f. techn. Phys. 22, 21, 1941. — ³⁾ G. A. Kausche, Biol. Zentralbl. 60, 1, 1940. — ⁴⁾ M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. 116, 736, 1940. — ⁵⁾ E. Kinder, Kolloid-ZS. 95, 326, 1941. — ⁶⁾ Anmerkung des Verfassers: Diese Größenangaben stimmen nicht überein mit denen der zitierten Original-Arbeit. Vgl. auch die Zahlenangaben in der Einleitung dieser Notiz. — ⁷⁾ Vgl. Anm. I auf S. 706.

geben scheint. Offenbar handelt es sich hier um einen noch unbekannten Effekt usw.“

Im folgenden soll gezeigt werden, daß auch dieser Effekt auf die vom Verfasser angegebene Ursache der Schwächung des Primärstrahles durch Kristallgitter-Interferenzen zurückgeführt werden kann.

Für diesen Nachweis ist das Schattenmikroskop ¹⁾ besonders geeignet. Denn einerseits ist das Hellfeldbild im normalen Übermikroskop im wesentlichen nichts anderes als ein Schattenbild, andererseits besteht im Schatten-

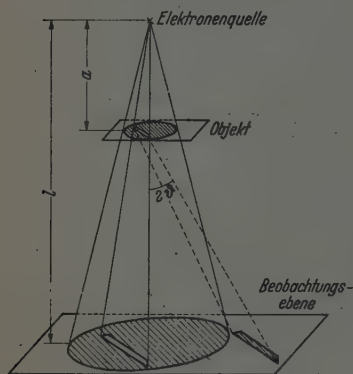


Fig. 1. Bildung der Kristallgitter-Reflexe im Schattenmikroskop.

mikroskop die Möglichkeit, in der Bildebene gleichzeitig die abgebeugte Strahlung zu beobachten. Darüber hinaus gestattet diese Methode unter geeigneten Umständen, isolierte Kristallgitter-Interferenzen den erzeugenden Objektbezirken zuzuordnen. Denn bei einheitlich reflektierenden Objektbezirken und kleinen Ablenkungswinkeln ist der Umriß einer Kristallgitter-Interferenz und der Umriß der durch sie verursachten Schwächung des Primärstrahles als Folge der Streu-Gesetze einander

gleich (Fig. 1). Die Kristallgitter-Interferenz ist in diesem Falle nichts

anderes als das Dunkelfeldbild der im Hellfeld beobachteten Erscheinung. Die Fig. 2, 3, 4, 5 zeigen schattenmikroskopische Aufnahmen ²⁾. Als Gegenstand von einkristallinem Charakter und einheitlicher Dicke dienten dünne Glimmerfolien von 750 Å Dicke ³⁾. Der helle, scharf abgegrenzte

¹⁾ H. Boersch, ZS. f. techn. Physik 20, 346, 1939; Jahrb. d. AEG-Forsch. Sonderheft Übermikroskop 7, 34, 1940. — ²⁾ Mit der Notwendigkeit, eine ausreichende Schwärzung der photographischen Schicht durch die abgebeugten Elektronenstrahlen zu erzielen, war zwangsläufig eine Überbelichtung des hellen zentralen Teiles der Aufnahme, des Schattenbildes, verbunden. Wegen des geringeren Schwärzungsumfanges der Kopie mußte aus diesem Grunde bei der Reproduktion eine Vignettierung durch Masken — daher der dunkle Rand um das Schattenbild der Fig. 2 und 3 — oder eine Abschwächung des überbelichteten Teiles der Aufnahme (Fig. 4, 5) vorgenommen werden. Die Intensitäten der Reflexe und der dunklen Linien im Schattenbild sind daher nicht unmittelbar miteinander vergleichbar. — ³⁾ Gemessen mit Elektronen-Interferenzen im konvergenten Bündel nach Kossel und Möllenstedt, vgl. Anm. 1 auf S. 711.

Bereich in diesen Abbildungen, der von zahlreichen dunklen Linien durchzogen ist, ist das schattenmikroskopische Bild des Glimmerkristalls, auf



Fig. 3.

Elektronenschattenbilder eines Glimmerkristalls mit dunklen Linien, die den hellen Linien in den Beugungsbildern entsprechen. Kristall in Fig. 2 gegen Fig. 3 parallel verschoben. Vergrößerung $\approx 608 \cdot 1$: $a = 1,24$ mm; $t = 398$ mm; 31 e-kV.

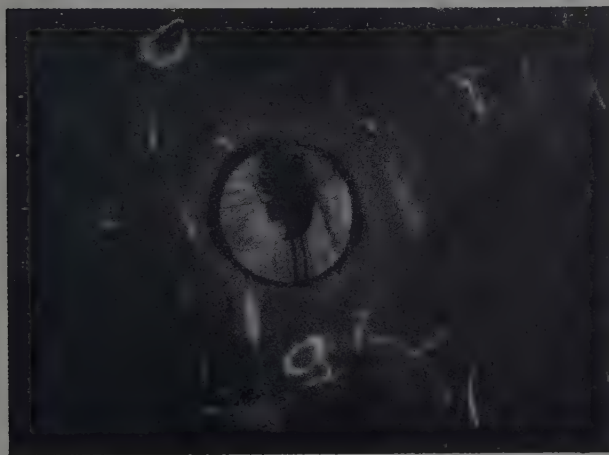


Fig. 2.

dem sich in Fig. 2, 3 als dunkle, unregelmäßig begrenzte Figur das Schattenbild eines auf dem Glimmerkristall liegenden Staubkorns abhebt. Um das Schattenbild gruppieren sich im Beugungsbild helle Linien. Diese hellen

Linien im Beugungsbild sind in vielen Fällen unmittelbar mit dunklen Linien im Schattenbild zur Deckung zu bringen. Der Vergleich mit Beugungsaufnahmen des Glimmerkristalls nach dem Parallelstrahlverfahren (Linsen ausgeschaltet) zeigt weiter, daß der Abstand dunkle—helle Linie überein-



Fig. 4. Elektronenschattenbild und Beugungsbild eines Glimmerkristalls.
Vergrößerung = 440:1; $a = 1,8$ mm; $l = 398$ mm; 30 e-kV.

stimmt mit dem Abstand bestimmter Kristallgitter-Interferenzen vom Primärstrahl.

Die dunklen Linien im Schattenbild des Kristalls werden also durch Kristallgitterreflexe (helle Linien im Beugungsbild) verursacht, durch die das Primärbündel geschwächt wird.

Die merkwürdige unregelmäßige Form der Kristallgitter-Interferenzen im Schattenmikroskop, also der hellen bzw. der dunklen Linien, ist auf die Verbiegung des Kristalls zurückzuführen. Wenn nämlich der Kristall sich in der Elektronenquelle — im Vereinigungspunkt des konvergenten

Bündels — befindet, so treten die Beugungserscheinungen auf, die Kossel und Möllenstedt ¹⁾ beobachtet haben. Auch hier wird die Intensität des Primärbündels in den Winkelbereichen geschwächt, in denen Kristallgitter-Interferenzen eintreten. Wenn der Kristall unverbogen ist, so ist das



Fig. 5. Vergrößerter Ausschnitt aus Fig. 4 mit Nebenmaxima von Reflexen.

Beugungsbild bei kleinen Abständen Objektquelle in erster Näherung unabhängig von diesem Abstand. Wenn dagegen der Kristall verbogen ist — wie in den hier untersuchten Fällen —, so treten bei zunehmender Entfernung des Kristalls von der Elektronenquelle neue Bereiche des Kristalls mit anderer Neigung in das Strahlenbündel, während die alten unter anderen Winkeln bestrahlt werden. Die Folge ist, daß eine Mannigfaltigkeit von

¹⁾ Vgl. z. B. W. Kossel, Ann. d. Phys. (5) **40**, 17, 1941, und G. Möllenstedt, ebenda S. 39.

neuen Anregungsmöglichkeiten von Kristallgitter-Interferenzen entsteht, die zu den entsprechenden Formen der hellen und dunklen Linien führen.

Aus der Form einer dunklen Linie muß jetzt also auch, falls man den Reflex kennt, durch den sie zustande kommt, die Neigung des Kristalls zum einfallenden Strahl im Bereich der dunklen Linie erschlossen werden können. Aus dem Verlauf mehrerer dunkler Linien muß weiterhin, falls eine Indizierung der Linien gelingt, die Verbiegung des Kristalls zu bestimmen sein.

Die hellen Linien des Beugungsbildes sind nun nicht immer mit entsprechenden dunklen Linien im Schattenbild des Kristalls zur Deckung zu bringen. Dies ist dann der Fall, wenn eine Reihe von dunklen Linien so eng benachbart ist, daß sie sich gegenseitig überdecken und eine Trennung nicht mehr möglich ist. Ein derartiges Beispiel zeigt die Fig. 3 in einer Reihe geschlossener heller Kurven, die in ihrem Durchmesser nur wenig voneinander abweichen, so daß die Überlappung ihrer zugehörigen dunklen Kurven im Schattenbild sinnfällig wird.

Einzelne Reflexe sind von Nebenlinien begleitet (Fig. 3). Sie sind, wie sich aus der Verfolgung der Beugungsfigur bei Verschiebung des Objekts in den Konvergenzpunkt der Strahlung ergab, auf die von Kossel und Möllenstedt gefundene Wirkung der Kristallgitterbegrenzung zurückzuführen. Die Schwärzungslinien im Hellfeldbild können also sowohl durch die Hauptmaxima wie durch die Nebenmaxima verursacht sein, wenn auch die Intensität der Nebenmaxima geringer ist als die der Hauptmaxima. Bei der schattenmikroskopischen Beobachtung (Konvergenzpunkt der Strahlung außerhalb des Kristalls) kann der Abstand der Nebenmaxima recht erheblich verändert sein. Der Grund hierfür ist, gleichmäßige Dicke des Kristalls vorausgesetzt, in der Verbiegung des Kristalls zu suchen, die eine Anregung dieser Reflexe schon bei anderen Winkelbereichen der einfallenden Strahlung ermöglicht. Aus dem Verlauf der Nebenmaxima ist ebenfalls, wenn eine Indizierung gelingt, eine Bestimmung der Verbiegung des Kristalls möglich, die wesentlich geringer sein kann, als sie mit der stereoskopischen Methode im Übermikroskop erfaßbar ist.

Die Neigungsempfindlichkeit der Schwärzungslinien, also ihre Veränderung durch Richtungsänderung der einfallenden Strahlung, im Schattenbild bzw. der Kristallgitter-Interferenzen im Beugungsbild, zeigt der Vergleich von Aufnahmen (Fig. 2 a, b), deren Objekt um einen geringen Betrag verschoben wurde. Diese Verschiebung entspricht einer Neigungsänderung der einfallenden Strahlung zum Kristall von etwa $3 \cdot 10^{-3}$. Diese Aufnahmen

stellen den Beweis dafür dar, daß die dunklen Linien im Schattenbild nicht durch eine Massendickenstruktur bedingt sind.

Die Richtungsempfindlichkeit der hier beobachteten Schwärzungslinien, ihre Unabhängigkeit von einer Massendickenstruktur, ihr Auftreten allein bei Kristallen weist auf die Identität mit den von anderer Seite¹⁾ beobachteten Schwärzungslinien im elektronenmikroskopischen Hellfeldbild dünner Kristalle hin. *Diese Schwärzungslinien im Elektronenmikroskop sind also ebenfalls auf Intensitätsverminderung des Primärstrahles als Folge von Kristallgitter-Interferenzen zurückzuführen* ²⁾. Während aber im Schattenmikroskop die Verbiegung des Kristalls und die Divergenz der Strahlung für das Auftreten der Schwärzungslinien verantwortlich sind, ist im Elektronenmikroskop allein die Verbiegung des Kristalls die Ursache für das Auftreten der Schwärzungslinien, da hier die Beleuchtung mit weitgehend paralleler Strahlung erfolgt.

Das Instrument wurde vom Verfasser noch während seiner Tätigkeit im AEG-Forschungsinstitut gebaut und in dankenswerter Weise durch Herrn Prof. Ramsauer für den neuen Wirkungskreis zur Verfügung gestellt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte die Arbeit durch Bereitstellung weiterer Mittel.

Wien, I. Chemisches Univ.-Laboratorium (Labor. f. Strukturforschung u. Übermikroskopie).

¹⁾ Vgl. Anm. 3, 4, 5 auf S. 707. — ²⁾ Ein weiterer Beweis wäre durch die Dunkelfeldbeobachtung der Linien im Übermikroskop zu erbringen.

(Aus dem Institut für Photogrammetrie an der Technischen Hochschule Berlin.)

Zur räumlichen Ausmessung von Objekten mit dem Elektronenmikroskop.

Von E. Gotthardt.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Dezember 1941.)

Es werden Formeln für die stereophotogrammetrische Bestimmung der Raumkoordinaten von Objektpunkten aus elektronenmikroskopischen Bildern angegeben. Ferner wird ein Prüfverfahren geschildert, das Rückschlüsse auf die Zuverlässigkeit der Formeln gestattete.

Bereits das einfache, mit dem Elektronenmikroskop hergestellte Durchstrahlungsbild hat unsere Kenntnisse von dem Aufbau kleinster Objekte wesentlich erweitert. Eine volle Ausnutzung der durch dieses neuartige Meßinstrument gegebenen Möglichkeiten gestatten jedoch erst stereoskopische Bilder, die auch Aufschlüsse über die räumliche Anordnung der Objektpunkte liefern. Qualitative Aussagen können schon bei Betrachtung der Bilder in einem gewöhnlichen Stereoskop gemacht werden; darüber hinaus lassen sich aber bei Anwendung einfacher stereophotogrammetrischer Hilfsmittel auch Zahlenwerte für die Tiefenabmessungen gewinnen¹⁾.

Hierfür sei vorausgesetzt, daß die Herstellung der Stereobilder mit dem Elektronenmikroskop in der meist üblichen Weise erfolgt, also dadurch, daß man das Objekt zwischen der ersten und zweiten Aufnahme um eine auf der Mikroskopachse senkrecht stehende Achse um einen bestimmten Winkel dreht. Dabei ist es für diese Betrachtung unerheblich, ob eine solche Drehung tatsächlich stattfindet oder ob sie, wie etwa beim Siemens-Übermikroskop, durch Einsetzen des Objektträgers in einen entsprechend ausgebildeten Stereokopf in anderer Weise herbeigeführt wird. Fig. 1 veranschaulicht den gesamten Strahlengang, an dem zu beachten ist,

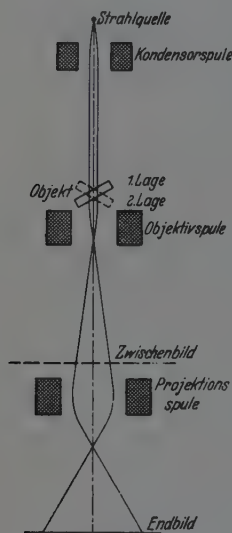


Fig. 1. Strahlengang im Elektronenmikroskop (schematisch).

¹⁾ W. Eitel u. E. Gotthardt, Naturwiss. 28, 367, 1940.

daß die Bestrahlung des Objektes durch ein fast parallel gerichtetes Bündel von Elektronen erfolgt. Die abbildenden Strahlen verlaufen daher auf der Dingseite nahezu parallel und werden erst beim Durchsetzen der Objektspule aus ihrer ursprünglichen Richtung merklich abgelenkt, so daß das Gerät im wesentlichen eine parallelperspektive Darstellung des Objektes liefert und keine zentralperspektive wie die meisten lichtoptischen Geräte (Fig. 2). Die für die Ausmessung optischer Bilder abgeleiteten stereophotogrammetrischen Formeln sind daher nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse bei der Elektronenmikroskopie übertragbar.

Zur Ableitung der Meßformeln kann man sich nach dem bisher Gesagten die elektronenmikroskopische Stereoabbildung ersetzt denken durch zwei

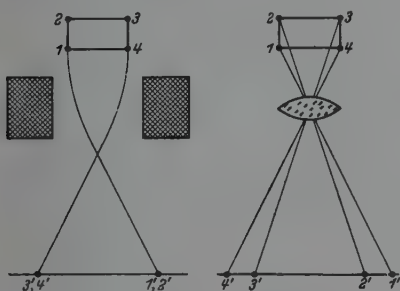


Fig. 2. Elektronenoptische und lichtoptische Abbildung eines Körpers.

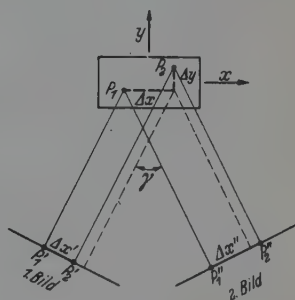


Fig. 3. Ausmessung parallelperspektiver Bildpaare.

mit verschiedenen Projektionsrichtungen hergestellte parallelperspektive Bilder (Fig. 3), die nachträglich um den Vergrößerungsfaktor des Elektronenmikroskops vergrößert werden. Nimmt man nun für die Objektkoordinaten ein rechtwinkliges Achsensystem an, dessen z -Achse parallel zur Objektdrehachse verläuft und dessen y -Achse mit den Projektionsrichtungen die Winkel $\pm \frac{\gamma}{2}$ einschließt, für die Bildkoordinaten zwei ebene Systeme, deren z' - und z'' -Achse parallel zur z -Achse liegen, die entsprechenden x' - und x'' -Achsen senkrecht dazu in den betreffenden Bildebenen, so gelten die Beziehungen (vgl. Fig. 3):

$$\Delta x' = \Delta x \cdot \cos \frac{\gamma}{2} - \Delta y \cdot \sin \frac{\gamma}{2},$$

$$\Delta x'' = \Delta x \cdot \cos \frac{\gamma}{2} + \Delta y \cdot \sin \frac{\gamma}{2},$$

$$\Delta z' = \Delta z'' = \Delta z.$$

Hieraus folgt

$$\Delta x = \frac{\Delta x' + \Delta x''}{2 \cdot \cos \frac{\gamma}{2}}, \quad \Delta y = - \frac{\Delta x' - \Delta x''}{2 \cdot \sin \frac{\gamma}{2}}.$$

Die photogrammetrischen Meßinstrumente zur gleichzeitigen Ausmessung zweier Bilder im stereoskopischen Anblick gestatten jedoch im allgemeinen nicht die Ablesung von x'' , sondern liefern die Abszissen x' und die stereoskopischen Parallaxen $p = x' - x''$. Durch Einführung der letzteren Größe und Berücksichtigung der Vergrößerung V erhält man als Gebrauchsformeln:

$$\Delta x = \frac{\Delta x' - \frac{\Delta p}{2}}{V \cdot \cos \frac{\gamma}{2}}, \quad \Delta y = - \frac{\Delta p}{2 V \cdot \sin \frac{\gamma}{2}})^1, \quad \Delta z = \frac{\Delta z'}{V}.$$

Da insbesondere bei kurzbrennweitigen Objektiven, bei denen sich das Objekt bereits im Vorfeld der Objektivspule befindet, die obigen Voraussetzungen über den Strahlengang nur genähert zutreffen, war eine Prüfung der Brauchbarkeit dieser Formeln, vor allem der Formel für die Tiefenunterschiede Δy , vor der ersten praktischen Anwendung [vgl. Anm. 1)] dringend erwünscht. Das lichtoptisch meist gebräuchliche Verfahren, von einem Testkörper mit bekannten Abmessungen Bilder aufzunehmen und auszumessen, scheiterte jedoch an der Unmöglichkeit, Objekte von den erforderlichen kleinen Abmessungen, die noch dazu hinreichend genau bekannt sein müssen, künstlich herzustellen.

Nun hatten aber im Siemens-Übermikroskop gewonnene Bilder von Chromrauch gezeigt, daß dieser aus dünnen, sechseckigen Kristallplättchen besteht, deren Kanten dem Augenschein nach Winkel von 120° miteinander einschließen. Wie die vom Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A.-G. zur Verfügung gestellte Fig. 4 veranschaulicht, lagen einzelne dieser Kristalle auf der als Objektträger dienenden Folie auf und wurden daher frontal abgebildet, während andere in mehr oder weniger aufgerichteter Stellung zur Abbildung gelangten. Es mußte also möglich sein, durch Ausmessung mehrerer aufeinanderfolgender Ecken dieser Kristalle den von den Kanten eingeschlossenen Winkel zu bestimmen und aus den erhaltenen Abweichungen Schlüsse auf die Zuverlässigkeit der obigen Formeln zu ziehen.

¹⁾ Die gleiche Beziehung ist inzwischen auf Grund einer anderen Ableitung von H. O. Müller angegeben und experimentell bestätigt worden (H. O. Müller, Die Ausmessung der Tiefe übermikroskopischer Objekte. Kolloid-ZS., erscheint demnächst).

Die mit dem Pulfrichschen Stereokomparator durchgeführte Ausmessung der Originalplatten ergab für den frontal abgebildeten Kristall 1 Winkel zwischen 115° und 123° , für die aufgerichteten Kristalle 2 bis 10, bei denen jeweils die am stärksten verkürzten Winkel bestimmt wurden, Werte zwischen 115° und 128° mit einem Mittel von 122° . Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Bilder der ausgemessenen Kristalle im allgemeinen nicht größer als 3 mm waren und daß unter diesen Verhältnissen die Fehl-

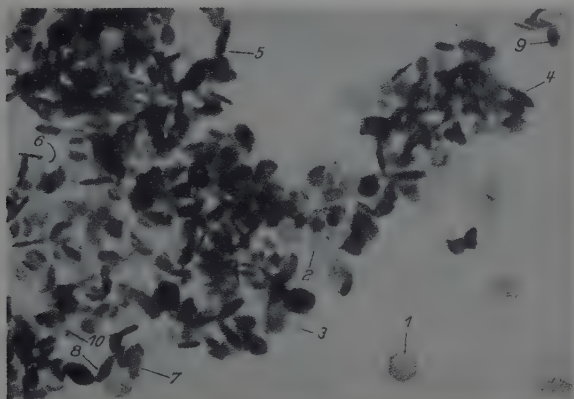


Fig. 4. 944/40. Chromrauch. Elektronenoptisch 19000:1. Abbildung 32000:1. Aufnahme Siemens.

messung einer einzigen Ecke um 0,05 mm schon einen Winkelfehler von 30° bewirken kann. Die Abweichungen der Winkelbestimmungen von dem angenommenen Sollwert von 120° halten sich also zunächst bei dem frontal abgebildeten Kristall 1 etwa in den durch die Meßgenauigkeit bedingten Grenzen. Aber auch die geringe Fehlerzunahme bei den aufgerichteten Kristallen ist unbedenklich, da die sich hier stark auswirkenden y -Werte wegen des im Nenner stehenden Faktors $2 \cdot \sin \frac{\gamma}{2}$ bei den für stereoskopische Betrachtung statthaften Konvergenzwinkeln stets wesentlich ungenauer erhalten werden als die x - und z -Werte. Man kann daher wohl behaupten, daß die hier mitgeteilten Formeln zutreffende Angaben über den räumlichen Aufbau übermikroskopischer Objekte zu liefern vermögen.

Zur Einwanderung von Elektronen in Alkalihalogenidkristalle.

Von N. Karabascheff.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. November 1941.)

Im ersten Teil werden experimentell zwei Tatsachen gefunden: 1. Der mit der Einwanderung der Elektronen verknüpfte zusätzliche Strom wächst proportional mit der Zeit. 2. Die Geschwindigkeit des Stromanstieges, also di/dt , wächst proportional dem Quadrate der Spannung. Im zweiten Teil werden beide Tatsachen mit dem Mechanismus der Elektronendiffusion im elektrischen Felde gedeutet und durch die Gleichung (6') und (7) quantitativ dargestellt.

Einleitung.

Die klar durchsichtigen Kristalle der Alkalihalogenide haben für die Untersuchung der Elektronenleitung besonders günstige Bedingungen ergeben¹⁾. Die Elektronen bilden, wenn sie sich während ihrer Diffusion vorübergehend mit positiven Metallionen vereinigen, die bekannten Farbzentren. Daher kann man den Weg der Elektronen in den Kristallen mit dem Auge verfolgen. — Um den Eintritt der Elektronen in die Kristalle zu ermöglichen, benutzt man besondere Kathoden, entweder Platten- oder Elektroden aus einem elektropositiven Metall oder spitze Kathoden aus einem beliebigen Metall. Solche Elektroden werden kurz als „elektronenliefernde“ bezeichnet²⁾. Den Gegensatz bilden die „Sperr Elektroden“, z. B. Platten aus Platin oder Chromnickel.

Falls als Kathode die Sperr Elektrode gewählt wird, so fließt durch den Kristall ein rein elektrolytischer Strom. Er wächst zwar exponentiell mit steigender Temperatur, ist aber bei konstanter Temperatur konstant und im Temperaturgebiet der „Eigenleitung“ gut reproduzierbar³⁾.

Polen wir aber um, d. h. nehmen wir als Kathode die elektronenliefernde Elektrode, so steigt der Strom auch bei konstant gehaltener Temperatur schnell an. Dem Ionenstrom des Kristalls überlagert sich jetzt ein Elektronenstrom, der den Ionenstrom um Zehnerpotenzen übertreffen kann. Die Farbzentren dringen wolkenartig mit unscharfer Grenze in den Kristall ein und bis zur Anode vor. Dabei wächst ihre Konzentration dauernd, und der Kristall wird allmählich gleichmäßig mit Farbzentren angefüllt⁴⁾.

¹⁾ R. W. Pohl, Zusammenfassender Bericht, Phys. ZS. **39**, 36, 1938. —

²⁾ R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **111**, 399, 1938. — ³⁾ W. Lehfeldt, ebenda **85**, 717, 1933. — ⁴⁾ Z. B. R. W. Pohl, Phys. ZS. **35**, 107, 1934.

Kehren wir nun noch einmal die Richtung des Feldes um, so sinkt die Stromstärke trotz konstanter Temperatur rasch ab und erreicht bald den Wert des Ionenstromes. Gleichzeitig entfernen sich die Farbzentren von der Anode, jetzt aber mit einer scharfen hinteren Grenze¹⁾. Der Kristall erscheint wie aus zwei Teilen gebildet: der eine, an der Kathode, jetzt Sperrelektrode, ist klar; der andere aber, an der Anodenseite liegende, ist mit Farbzentren gefüllt. Die scharfe Grenze nähert sich immer mehr und mehr der Anode, bis alle Farbzentren aus dem Kristall herausgezogen worden sind. Schließlich ist der ganze Kristall völlig klar geworden und nun leitet er den Strom nur noch elektrolytisch.

Die hier zusammengefaßten Erscheinungen haben Hilsch und Pohl benutzt, um ein Modell eines Sperrschichtgleichrichters herzustellen²⁾. Bei Flußrichtung ist der ganze Kristall mit Farbzentren erfüllt, bei Sperrrichtung bildet der klare Kristallteil eine Sperrschicht. Hilsch und Pohl betrachten die Entstehung und die Rückbildung der klaren Schicht als eine Folge der Elektronenauswanderung bei fehlender Nachlieferung. Für die Gleichrichterwirkung dieses Modells ist der entscheidende Punkt der verschiedenartige zeitliche Verlauf bei der Aus- und Einwanderung der Elektronen. Die Stromzeitkurven können nicht vor und nach dem Wechsel der Spannung an den Elektroden symmetrisch verlaufen.

Der Vorgang der Elektronenauswanderung ist quantitativ schon gut bekannt³⁾. Für die Einwanderung aber gibt es bisher nur qualitative Beobachtungen. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, auch die Einwanderung der Elektronen quantitativ zu erfassen.

I. Teil. Experimentelles.

Für die Versuche wurden fast ausschließlich KBr-Kristalle benutzt. Als Sperrelektrode diente eine Platte aus Platin oder Chromnickel. Als elektronenliefernde Elektrode diente Kalium. Sie wurde, wie aus Fig. 1 ersichtlich, am Kristall angebracht. Zunächst wurde ein Glasrohr an eine Würfelfläche des Kristalls angeschmolzen. Zu diesem Zweck brauchte man nur den Rand des Glasrohres zu erhitzen und gegen den vorher erwärmten Kristall zu pressen. Das Glasrohr drang dann einige zehntel mm in den Kristall ein, und diese Verbindung war gasdicht und haltbar, sofern man die Temperatur nicht erheblich unter 200° C herabgehen ließ. Sonst wurde der Kristall zu spröde und platzte wegen der Differenz der Ausdehnungs-

¹⁾ O. Stasiw, Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. II, S. 261, 1932. —

²⁾ R. Hilsch u. R. W. Pohl, l. c. — ³⁾ E. Mollwo u. W. Roos, Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.) 1, 107, 1934.

koeffizienten. Als untere Temperaturgrenze für einige Alkalihalogenidkristalle darf man die von Mollwo¹⁾ gegebenen Temperaturen, bei denen die Farbzentren- bzw. Ionenbeweglichkeit beginnt merkbar zu werden, als Anhaltswerte nehmen. — Von oben ragte in das Glasrohr ein eingeschmolzener Wolframdraht hinein. Das Glasrohr wurde — immer bei Temperaturen über 200° C — luftleer gepumpt, und dann wurde aus einem seitlichen Ansatz Kalium hineindestilliert, bis die Kristallfläche dick mit Kalium bedeckt war.

Der Kristall befand sich in einem senkrecht stehenden elektrischen Röhrenofen. Die Temperatur wurde sehr sorgfältig konstant gehalten, und zwar mit Hilfe eines Thermoelementes und eines Spiegelgalvanometers. Die von den Strömen im Kristall erzeugte Joulesche Wärme erschwerte die Konstanthaltung der Temperatur erheblich. Die Reproduzierbarkeit



Fig. 1. Herstellung einer Kaliumelektrode an einem KBr-Kristall.

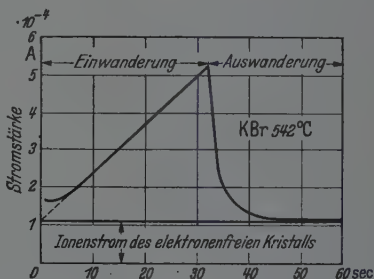


Fig. 2. Registrierung des Stromverlaufs bei der Einwanderung und Auswanderung von Farbzentren in einen KBr-Kristall. Länge des Kristalls $l = 1,5$ cm, Querschnitt $F = 0,4$ cm². Angelegte Spannung $P = 200$ Volt. Kaliumelektrode.

der Messungen war fast ausschließlich eine Frage der Temperaturkonstanz. Trotz aller Schwierigkeit war jedoch die Reproduzierbarkeit der Messungen durchaus befriedigend.

Der elektrische Teil der Versuchsanordnung war einfach. Er bestand im wesentlichen aus einem Galvanometer mit 0,2 Sekunden Schwingungsdauer, dessen Ausschläge photographisch fortlaufend registriert wurden.

Die Fig. 2 zeigt eine so registrierte Stromzeitkurve: Die linke Hälfte gilt für die Einwanderung, die rechte für die Auswanderung der Elektronen. Links war also Kalium Kathode, rechts Anode. — Die Auswanderung ergab nichts Neues, der Kurvenverlauf entsprach dem seit langem bekannten.

¹⁾ E. Mollwo, ZS. f. Phys. 85, 56, 1933.

Neu und überraschend war der Verlauf der Stromzeitkurve während der Einwanderung: Die Stromstärke steigt proportional mit der Zeit an. Die anfängliche geringe Abweichung von dem punktierten geradlinigen Verlauf beruht auf einer unwesentlichen Nebenerscheinung: Es läßt sich nicht vermeiden, daß Elektronen schon thermisch vor der Herstellung des elektrischen Feldes in die der Kathode vorgelagerte Kristallschicht hineindiffundieren.

Selbst nach länger andauernder Einwanderung der Elektronen zeigt der Strom noch keine Neigung zur „Sättigung“. Eine Sättigung ist aber auch nicht zu erwarten, solange man nicht wesentlich höhere Stromdichten anwendet. Das folgt aus einer Überschlagsrechnung. Man weiß aus Untersuchungen über die thermische Elektronendiffusion, welche Höchstwerte die Farbzentrenkonzentration im Gleichgewicht mit Kaliumdampf für eine gegebene Temperatur erreichen kann¹⁾. Man kennt auch die zu dieser Temperatur gehörige Beweglichkeit der Elektronen²⁾. So kann man ausrechnen, daß in KBr bei etwa 550° C und einer Feldstärke von 100 Volt pro cm Stromdichten von 0,1 Amp./cm² erreichbar sein müssen. Derartige Stromdichten sind aber bis zum Faktor Hundert größer, als die oben bei der Elektroneneinwanderung benutzten.

Die Beschränkung meiner Messungen auf das Gebiet kleiner Stromdichten war unbedingt notwendig, wenn Störungen durch die Wärmewirkung des Stromes hinreichend ausgeschaltet werden sollten. Bei größeren Stromdichten ließen sich lokale Erhitzungen des Kristalles und die Bildung von Schmelzkanälen nicht vermeiden.

Die Ionenleitfähigkeit war vor Beginn und nach Schluß des Versuches dieselbe und der Ionenstrom war bei den benutzten Feldstärken (10 bis 10³ Volt/cm) der Feldstärke proportional. Gelegentlich kam es vor, daß wiederholtes Ein- und Auswandern der Elektronen zunächst eine geringfügige Steigerung der Ionenleitfähigkeit bewirkten. Hinterher aber erwies sich die Ionenleitfähigkeit stets als konstant. — Unerwarteterweise ließen sich die Messungen des zeitlichen Stromanstieges mit einer einfachen Pt-Spitze als elektronenliefernde Elektrode fast ebensogut ausführen wie mit einer Kaliumkathode. Die Erklärung dafür finden wir in der Vermutung, daß die um die Spitze gebildete Farbzentrenwolke mit sehr großer Konzentration, als guter Leiter, die Rolle der Kaliumelektrode einnimmt, so daß sich das Feld wie bei Plattenelektroden verteilt.

¹⁾ E. Mollwo, l. c.; H. Rögner, Ann. d. Phys. (5), **29**, 386, 1937 —

²⁾ O. Stasiw, Gött. Nachr. II, Nr. 50, 387, 1933; A. Smakula, ebenda (N. F.) **1**, 55, 1934; H. Rögner, l. c.

An zweiter Stelle wurde der Einfluß der Spannung auf die Elektroneneinwanderung ausgiebig untersucht, und zwar mit gleichem Erfolg für eine Pt-Spitze (Fig. 3) wie für eine Kaliumkathode (Fig. 4). In allen Fällen war die Anstiegsgeschwindigkeit des Stromes, also di/dt mit guter Näherung dem Quadrat der Spannung proportional. Die Tabelle 1 gibt als Beispiel die Ergebnisse einer Versuchsreihe wieder. Dieser Befund galt sowohl für konstante, wie für sprungweise geänderte Spannung. Bei sprungweiser

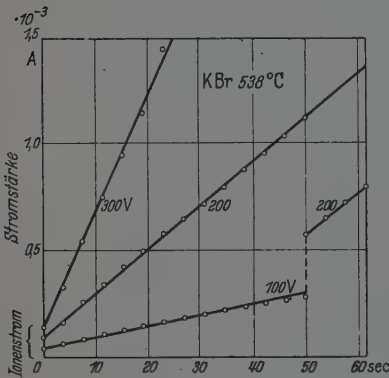


Fig. 3. Zeitlicher Anstieg des Stromes bei der Einwanderung von Farbzentren in einen KBr-Kristall bei verschiedenen Spannungen. Die Meßpunkte sind einer photographischen Registrierung entnommen. Als nachliefernde Elektrode diente eine Pt-Spitze. Die Länge des Kristalls betrug 1,5 cm.

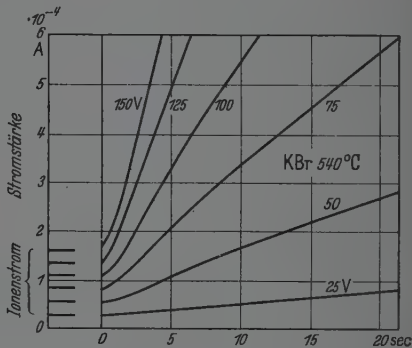


Fig. 4. Abhängigkeit des Ionenstroms und des zeitlichen Anstiegs des Elektronenstroms bei der Einwanderung von Farbzentren in einen KBr-Kristall von der angelegten Spannung. Kaliumelektrode. Länge des Kristalls $l = 1$ cm.

Änderung, von 100 auf 200 Volt, sprang der Strom im Augenblick des Wechsels auf den doppelten Wert, seine Anstiegsgeschwindigkeit aber auf den vierfachen (Fig. 3).

Tabelle 1.

P	α (in Grad)	$d i/d t$ (tg α)	$\frac{d i/d t}{P^2}$
25	5,3	$934 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$
50	21,5	3 939	1,57
75	42,5	9 163	1,63
100	58,5	16 319	1,63
125	70	27 475	1,76
150	76	40 108	1,78

Die experimentelle Untersuchung der Elektroneneinwanderung hat also auf zwei einfache Ergebnisse geführt:

1. Der von den Elektronen hervorgerufene Strom steigt proportional mit der Zeit, ohne bei den benutzten Stromdichten (Joulesche Wärme!) eine Sättigung zu zeigen.

2. Der von den Elektronen hervorgerufene Strom ist der Spannung proportional. Die Geschwindigkeit des Stromanstieges aber, di/dt , ist dem Quadrat der Spannung proportional.

II. Teil. Theoretische Deutung.

Ein Kristall mit dem Querschnitt $F \text{ cm}^2$ und der Länge $l \text{ cm}$ befindet sich zwischen zwei Plattenelektroden, zwischen denen eine konstante Spannung herrscht (Fig. 5). Wir lassen die positive X-Achse mit der Flußrichtung zusammenfallen; wir zählen also die Richtung der Elektronenbewegung positiv, wenn die elektronenliefernde Kathode die Abszisse $x = 0$ und die Sperrelektrode als Anode $x = l$ hat.

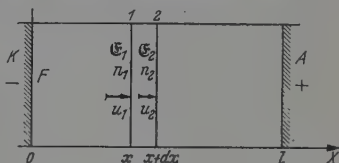


Fig. 5. Zur Herleitung der Gleichung (3) bzw. (3').

Wir nehmen die Elektronenbeweglichkeit v als konstant an, d. h. unabhängig von der Spannung und von der Konzentration der Farbzentren¹⁾. Da die Versuchstemperatur genügend hoch ist, reicht die vorhandene elektrolytische Leitfähigkeit zum Ladungsausgleich aus und der Kristall bleibt in allen seinen Teilen elektrisch neutral. Der Gesamtstrom i ist also in jedem Querschnitt der gleiche, er hängt also nicht von x ab, sondern nur von der Zeit, d. h. $i = i(t)$. Hingegen ändert sich die Konzentration n der überschüssigen Elektronen nicht nur mit der Zeit t , sondern außerdem auch örtlich; n ist also eine Funktion von x und t , d. h. $n = n(x, t)$. Demnach ist die Elektronenleitfähigkeit $\kappa_e = n \cdot e \cdot v$ ihrerseits von x und t abhängig, d. h. $\kappa_e = \kappa_e(x, t)$. Wir nehmen ferner an, daß die Ionenleitfähigkeit κ_i konstant ist.

Wegen der ungleichmäßigen Verteilung der Überschusselektronen und der durch sie verursachten ungleichmäßigen Gesamtleitfähigkeit des Kristalls wird auch die Feldstärke \mathcal{E} örtlich verschieden und von der Zeit abhängig, d. h. $\mathcal{E} = \mathcal{E}(x, t)$. Der Gesamtstrom setzt sich additiv aus dem Ionenstrom

$$i_i = F \mathcal{E} \kappa_i$$

und dem Elektronenstrom

$$i_e = F \mathcal{E} \kappa_e$$

¹⁾ Rögner (l. c.) hat eine gewisse Abhängigkeit der Beweglichkeit der Farbzentren von ihrer Konzentration gefunden. Aber diese ist nur bei sehr großen Konzentrationen bemerkbar.

zusammen. Es ist also

$$i = F \mathfrak{E} (\kappa_e + \kappa_i). \quad (1)$$

Außerdem ist nach dem oben Erwähnten

$$\frac{\partial i}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

oder, da κ_i konstant ist,

$$\frac{\partial (\mathfrak{E} \kappa_e)}{\partial x} + \kappa_i \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} = 0. \quad (2')$$

Um eine dritte Beziehung zwischen den Größen i , \mathfrak{E} und κ_e zu bekommen, betrachten wir eine dünne Kristallschicht mit der Dicke dx zwischen zwei Querschnitten 1 und 2 mit den Abszissen x und $x + dx$ (Fig. 5). Wenn \mathfrak{E}_1 , n_1 und u_1 die Feldstärke, die Konzentration der Überschusselektronen und die Elektronengeschwindigkeit an der Stelle 1 sind und \mathfrak{E}_2 , n_2 und u_2 die entsprechenden Größen an der Stelle 2, so ist die Anzahl der durch den Querschnitt 1 in die Schicht während der Zeit dt eintretenden Elektronen

$$dN_1 = F u_1 n_1 dt$$

und die Anzahl der durch den Querschnitt 2 gleichzeitig austretenden Elektronen

$$dN_2 = F u_2 n_2 dt.$$

Also gilt für die Änderung der Elektronenzahl in der Schicht

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{dN_1 - dN_2}{dt}$$

oder, indem wir durch das Schichtvolumen $F \cdot dx$ dividieren, um die Konzentration n einzuführen,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\frac{\partial N}{\partial t}}{F dx} = \frac{u_1 n_1 - u_2 n_2}{dx}.$$

Setzen wir für den Querschnitt 1 $\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}$ und $n_1 = n$, so gilt für den Querschnitt 2:

$$\mathfrak{E}_2 = \mathfrak{E} + \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} dx \quad \text{und} \quad n_2 = n + \frac{\partial n}{\partial x} dx.$$

Wenn wir in Betracht ziehen, daß die Elektronengeschwindigkeit der Feldstärke proportional, also

$$u = v \mathfrak{E}$$

ist, so haben wir noch

$$u_1 = v \mathfrak{E} \quad \text{und} \quad u_2 = v \left(\mathfrak{E} + \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} dx \right).$$

Durch Einsetzen dieser Werte erhalten wir

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -v \frac{\partial (n \mathfrak{E})}{\partial x} \quad (3)$$

oder mit $nev = n_e$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = -v \frac{\partial (n_e \mathcal{E})}{\partial x} \quad (3')$$

Schließlich setzen wir in die erste zeitliche Ableitung von (1), (2') und (3') ein, um n_e zu eliminieren, und bekommen die partielle Differentialgleichung

$$\mathcal{E} \frac{\partial i}{\partial t} = i \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} + F n_i v \mathcal{E}^2 \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} \quad (5)$$

Da i unabhängig von x ist, läßt sich die Gleichung (5) in bezug auf x in den Grenzen von $x = 0$ bis $x = l$ integrieren. Man erhält

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial i}{\partial t} \int_0^l \mathcal{E} dx &= i \frac{\partial}{\partial t} \int_0^l \mathcal{E} dx + F n_i v \int_0^l \mathcal{E}^2 d\mathcal{E} \\ \frac{di}{dt} &= \frac{F v n_i}{3P} (\mathcal{E}_A^3 - \mathcal{E}_K^3), \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

indem man dabei beachtet, daß

$$\int_0^l \mathcal{E} dx = P$$

und

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^l \mathcal{E} dx = \frac{\partial P}{\partial t} = 0,$$

da P konstant gehalten wird. \mathcal{E}_A und \mathcal{E}_K bezeichnen die (von der Zeit abhängigen) Feldstärken für die Abszissen $x = l$ und $x = 0$, d. h. die der Anode bzw. der Kathode.

Für die Zeit $t = 0$ ist der ganze Kristall klar mit Ausnahme der Schicht unmittelbar vor der Kathode, in der wegen der thermischen Diffusion viele Farbzentren vorhanden sind. Da der Kristall homogen ist, wird die Feldstärke \mathcal{E}_0 überall gleich sein. Sie hat praktisch den Wert P/l ; nur unmittelbar an der Kathode ist sie sehr gering, fast Null, weil hier die Elektronenleitfähigkeit infolge der großen Konzentration und Beweglichkeit der Farbzentren die reine Ionenleitfähigkeit des Kristalls weit übertrifft. Lassen wir jetzt die Farbzentren in den Kristall einwandern, so beginnt eine Veränderung der Feldverteilung. Aber anfänglich ist die Farbzentrenkonzentration an der Kathode und in ihrer Nähe viel größer als die Konzentration der zur Anode diffundierenden Farbzentren. Denselben Gang wird auch die Elektronenleitfähigkeit besitzen, d. h. vor der Kathode ist sie sehr groß nimmt aber schnell ab und wird weiter zur Anode immer geringer. Für die Feldstärke gilt das Umgekehrte: sie ist an der Kathode sehr klein, wächst aber schnell und bleibt weiterhin fast konstant gleich der ursprünglichen Feldstärke.

Für den Anfang also kann die Gleichung (6) noch einmal mit den Annahmen

$$\mathfrak{E}_K = 0 \quad \text{und} \quad \mathfrak{E}_A = \mathfrak{E}_0 = P/l$$

integriert werden. Dann bekommt man zunächst

$$\frac{di}{dt} = \frac{F v \kappa_i}{3} \frac{P^2}{l^3} \quad (6')$$

und dann

$$i - i_0 = \frac{F v \kappa_i}{3} \frac{P^2}{l^3} t. \quad (7)$$

Dabei bedeutet i_0 die Stromstärke für $t = 0$, also die Stärke des Ionenstromes, der bei der gegebenen Spannung durch den Kristall fließt, also

$$i_0 = i_{i,0} = F \kappa_i \frac{P}{l}.$$

Die Gleichungen (6') und (7) enthalten die wesentlichen Ergebnisse. Nach (6') soll di/dt , also die Geschwindigkeit des Stromanstieges, dem Quadrate der Spannung proportional sein. Nach Gleichung (7) soll der von den Elektronen bewirkte Zuwachs des Stromes proportional mit der Zeit ansteigen.

Beide Tatsachen waren vorher experimentell festgestellt worden. Sie haben nunmehr eine einfache Deutung gefunden.

Die Gleichungen (6') und (7) machen auch Aussagen über den Einfluß der Kristalllänge. Diese stehen mit den Beobachtungen zwar nicht in strenger, aber doch in ausreichender Übereinstimmung. Der Zusammenhang der Ströme mit der Kristalllänge muß experimentell noch weiter untersucht werden. Das gleiche gilt von einer anderen Frage, nämlich der örtlichen Verteilung der Feldstärke und ihrer Abhängigkeit von der Zeit. Dazu kann man sowohl Sondenmessungen benutzen, wie die Messung der Konzentration der Farbzentren auf optischem Wege. Beide Wege sind nach vorläufigen Versuchen erfolgversprechend. Sie sollen in einer späteren Untersuchung weiter verfolgt werden.

Herrn Prof. Dr. R. W. Pohl spreche ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aus für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und die Anregung und Förderung zu dieser Arbeit. Ebenfalls fühle ich mich Herrn Prof. Dr. R. Hilsch und Herrn Dozent Dr. E. Mollwo zu Dank verpflichtet für manchen guten Rat.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Herbst 1939.

284

Bemerkung
zu der Arbeit „Bose-Einstein statistics and degeneracy“
von D. S. Kothari und B. N. Singh

(University of Delhi)¹⁾.

Von W. Glaser in Prag.

Die angeführte, von M. N. Saha vorgelegte Arbeit stimmt in den wesentlichen Punkten mit meinen Arbeiten „Korpuskel und Lichtquanten“, ZS. f. Phys. **94**, 676, 1935 und „Zur Theorie des idealen Gases“, ebenda **94**, 317, 1935 überein, ohne daß hierauf Bezug genommen wird.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Karls-Universität und Technischen Hochschule.


¹⁾ D. S. Kothari u. B. N. Singh, Proc. Roy. Soc. London (A), Nr. 973, 178, 135, 1941.

Autorenregister.

- Ardenne, Manfred von. Ergänzung zu den Arbeiten „Zur Prüfung von kurzbrennweitigen Elektronenlinsen“ und „Über ein 200 kV-Universal-Elektronenmikroskop mit Objektabschattungsvorrichtung“. S. 384.
- Artmann, Kurt. Zur Theorie der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen. Teil I. Anschauliche Betrachtungen. S. 624.
- Teil II. Berechnung der Dellen-
gestalt bei diskontinuierlichem Potentialverlauf. S. 659.
- Bechmann, R. Längsschwingungen quadratischer Quarzplatten. S. 515.
- Becker, A. Zur Kenntnis des Selen-photoelements. V. Einwirkung von α -Strahlen. S. 695.
- und Schaper, Ilsemarie. Zur Gehaltsbestimmung radioaktiver Lösungen. S. 357.
- Björnståhl, Yngve. Beiträge zur Theorie der sogenannten Ellipsoidmethode für Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten. S. 257.
- Boersch, H. Der Einfluß von Kristallgitter-Interferenzen auf die Abbildung im Elektronenmikroskop. S. 706.
- Bonhoeffer, K. F. und Renneberg, W. Über Aktivitätswellen auf passiven Eisendrähten. S. 389.
- Bothe, W. Einige Diffusionsprobleme. S. 401.
- Bruin, T. L. de, Klinkenberg, P. F. A. und Schuurmans, Ph. Das Th III-Spektrum. S. 58.
- Cocconi, G. und Tongiorgi, V. Die Elektronenkomponente der Ultrastrahlung und die Instabilität des Mesotrons. S. 88.
- Dehmelt, F.-W. s. Suhrmann, R.
- Dosse, Joachim. Ergänzung zur Arbeit „Über optische Kenngrößen starker Elektronenlinsen“. S. 375.
- Eckart, F. und Schmidt, A. Zur spektralen Empfindlichkeitsverteilung von Selen-Sperrschichtzellen. S. 199.
- Fues, E. Gibt es Wirbelreibung? S. 409.
- Gerö, L. Vervollständigung der Analyse der CH-Banden. S. 27.
- und Schmid, R. Prädissoziationserscheinungen in den CH- und CD-Banden. S. 210.
- — Über Dissoziation isotoper Moleküle. S. 250.
- Glaser, Walter. Über die zu einem vorgegebenen Magnetfeld gehörende Windungsdichte einer Kreisspule. S. 264.
- Bemerkung zu der Arbeit „Bose-Einstein statistics and degeneracy“ von D. S. Kothari und B. N. Singh. S. 727.
- Gombás, Paul. Über eine vereinfachte Formulierung der Besetzungsvorschrift der Quantenzustände von Atomen und deren Anwendung zur Bestimmung der Atomkerne. S. 164.
- Gotthardt, E. Zur räumlichen Ausmessung von Objekten mit dem Elektronenmikroskop. S. 714.

- Güntherschulze, A. Neue Untersuchungen über die Kathodenzerstäubung der Glimmentladung. I. Die primäre Verdampfung des Cu. S. 145.
- Guttenberg, W. von. Die radiale Ausbreitung organischer Flüssigkeiten auf einer Wasseroberfläche. S. 22.
- Harteck, P. und Jensen, H. Zur Reaktionsgeschwindigkeit bei kolloidalen Katalysatoren. S. 416.
- Hole, N., Holtsmark, J. und Tangen, R. Die Gammastrahlung der leichten Elemente bei Protonenbestrahlung. S. 48.
- Holleck, Ludwig. Zur Statistik der Isotopenverteilung in kondensierten Partikeln. S. 340.
- Holtsmark, J. s. Hole, N.
- Houtermans, Fritz G. Über Wirkungsquerschnitte einiger Elemente für thermische Neutronen. S. 424.
- Hund, F. Über eine Symmetrieeigenschaft der Wellentheorie der Materie. S. 426.
- Iskraut, Richard. Über den Compton-Effekt an Mesonen. S. 181.
- Jensen, H. s. Harteck, P.
- Jordan, P. Zur Deutung der sonnenbeschienenen Nordlichter. S. 441.
- Karabascheff, N. Zur Einwanderung von Elektronen in Alkalihalogenidkristalle. S. 718.
- Kienle, H. Über die Lage der weißen Zwerge im empirischen Zustandsdiagramm der Sterne. S. 443.
- Klinkenberg, P. F. A. s. Bruin, T. L. de.
- Koch, Karl Michael. Grundsätzliches zu einigen Beobachtungen an supraleitenden Hohlkörpern. S. 1.
- Kohler, Max. Die Wärmeleitfähigkeit und die thermoelektrischen, galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte des isotropen Metalles im transversalen Magnetfeld. S. 37.
- Über den Zusammenhang zwischen dem isothermen und dem adiabatischen Ettingshausen-Nernst-Koeffizienten. S. 312.
- Kónya, A. s. Kozma, B.
- Kozma, B. und Kónya, A. Berechnung mehrerer Terme der Na- und K-Atome und des Grundtermes der Al^+ - und Al^{++} -Ionen. S. 153.
- Kreuzer, Josef. Das Spektrum normaler primärer Alkohole zwischen 14000 und 9000 cm^{-1} . S. 325.
- Kronig, R. Zur Theorie des elektrischen Durchschlags in Flüssigkeiten einfacher Struktur. S. 452.
- Laue, M. v. Über die theoretische Bedeutung der Justi-Zicknerschen Versuche über Stromverzweigungen in Supraleitern. S. 455.
- Magnus, Wilhelm. Zur Theorie des zylindrisch-parabolischen Spiegels. S. 343.
- Maurer, Georg. Der langwellige selektive Photoeffekt an Überschulbleitern. S. 104.
- Die Sekundärelektronenemission von Halbleitern bzw. Isolatoren. S. 122.
- Neugebauer, N. s. Rumpf, E.
- Renneberg, W. s. Bonhoeffer, K. F.
- Rompe, R. und Schulz, P. Zur Eigendruckverbreiterung der Quecksilberlinien. S. 269.
- Rumpf, E. und Neugebauer, N. Über Beobachtungen an kleinen Flüssigkeitströpfchen. II. S. 317.
- Schaper, Ilse Marie s. Becker, A.
- Scherzer, O. Die unteren Grenzen der Brennweite und des chromatischen Fehlers von magnetischen Elektronenlinsen. S. 461.
- Schmid, R. s. Gerö, L.
- Schmidt, A. s. Eckart, F.
- Schottky, W. Vereinfachte und erweiterte Theorie der Randschichtgleichrichter. S. 539.
- Schulz, P. s. Rompe, R.
- Schuermans, Ph. s. Bruin, T. L. de.
- Seeliger, R. Zur Theorie der Elektronen-Plasmaschwingungen. S. 618.


- Siebert, B. Messung der weichen Ultrastrahlungskomponente hinter verschiedenen Materialien zur Bestimmung des Anteils der Zerfallselektronen. S. 217.
- Sommerfeld, A. Zur Theorie der Feinstruktur des Wasserstoffs. S. 295.
— Bemerkungen zur Theorie der Supraleitung. S. 467.
- Suhrmann, R. und Dehmelt, F.-W. Über die Änderung der glühelektrischen und lichtelektrischen Emissionskonstanten von Silberoxyd-Cæsium-Kathoden während der Aktivierung. S. 677.
- Tangen, R. s. Hole, N.
- Tongiorgi, V. *cf.* Cocconi, G.
- Waerden, B. L. van der. Die lange Reichweite der regelmäßigen Atomordnung in Mischkristallen. S. 473.
- Weizsäcker, C. F. von. Zur Deutung der Quantenmechanik. S. 489.
- Wendt, Georg. Bildfehler bei Ablenkung eines Kathodenstrahlbündels in zwei gekreuzten Ablenkkfeldern. S. 593.
- Wentzel, G. Beiträge zur Paartheorie der Kernkräfte. S. 277.
- Winkler, E. Die Temperaturabhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung von Benzol. S. 232.
- Wirtz, K. Über die van't Hoff'sche Theorie des Soret-Effektes. S. 610.
-

So einfach  *wird der Stabilisator angewendet:*

+ Der tragheftigste Spannungsregler
und Spannungsteiler

STABILOVOLT GMBH

BERLIN N.W. 11, LITKE-WASSER-STR. 10



Maßstäbe

auf Glas u. jedem anderen Material
in größter Präzision

**Okularmikrometer, Objekt-
mikrometer, Stufenmikrometer,
Beugungsgitter, Strichplatten
für Fernrohre, Fadenkreuze,
Distanzkreuze**

Über 30jährige Erfahrung in der Herstellung
von Spezialteilungen nach jeder Angabe

Albert Saß

Berlin-Steglitz

Filandastraße 32 - Fernsprecher 72 48 30

Promovierte Physiker u. Diplomingenieure
der Fachrichtung Elektronenröhren und Hochfrequenz-
technik für sofort oder später zur Mitarbeit an
Forschungs- und Entwicklungsaufgaben gesucht. Für
die ausgeschriebenen Posten kommen sowohl an
selbständige Arbeit gewöhnte als auch jüngere Herren
in Frage. Bewerbungen mit Angabe der bisherigen
Tätigkeit, des Hauptinteressengebietes und der Ge-
haltsansprüche sind zu richten an Studiengesellschaft
für Elektronengeräte m. b. H., Hamburg-Stellingen,
Vogt-Kölln-Straße 30

Großes Leichtmetallwerk im Ausland sucht
jungen Physiker, der Interesse hat an
der Einarbeitung in der Betriebskontrolle
und in der praktischen Wärmetechnik, beides
verbunden mit modernstem Meßwesen.
(Kennwort: Betriebskontrolle.)
Bewerbungen mit Angabe der Gehaltsan-
sprüche und des frühesten Eintrittstermins
unter: Hansa Leichtmetall Aktiengesellschaft
Berlin W 9, Lennéstraße 3.

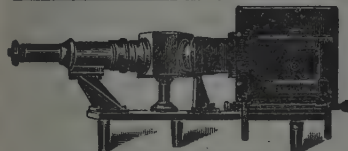
Zur Zeit ist Anzeigen-

Preisliste Nr. 3 gültig

Dr. Carl Leiss, Berlin-Steglitz

Feuerbachstraße 26 (frühere Feldstraße 10)

Physikalisch-optische Instrumente



Quarz-Spektrograph (Modell B)

**Spektral-Apparate, Spektrometer,
Spektrographen mit Glas-, Quarz-
und Fluorit-Optik,
Monochromatoren für das sichtbare,
ultraviolette und ultrarote Gebiet,
Röntgen-Spektrographen und -Röhren
nach Prof. M. Siegbahn,
Linsen und Prismen usw. aus Glas, Quarz,
Fluorit, Kalkspat usw. zu billigsten
Preisen**

GEIGER-MULLER

ZÄHL- ROHRE

Original-Pressler nach Zeiller
Normalisierte Typen
für Strahlenforschung.

Zeitschrift für Instrumentenkunde Heft 5/1938

OTTO PRESSLER · LEIPZIG C 1

118. Band

Inhalt

11. und 12. Heft

	Seite
Kurt Artmann , Zur Theorie der anomalen Reflexion von Atomstrahlen an Kristalloberflächen. Teil II: Berechnung der Dellengestalt bei diskontinuierlichem Potentialverlauf. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Oktober 1941)	659
R. Suhrmann und F.-W. Dehmelt , Über die Änderung der glühelektrischen und lichtelektrischen Emissionskonstanten von Silberoxyd-Caesium-Kathoden während der Aktivierung. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1941)	677
A. Becker , Zur Kenntnis des Selenphotoelements. V. Einwirkung von α -Strahlen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. September 1941)	695
H. Boersch , Der Einfluß von Kristallgitter-Interferenzen auf die Abbildung im Elektronenmikroskop. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1941)	706
E. Gotthardt , Zur räumlichen Ausmessung von Objekten mit dem Elektronenmikroskop. (Aus dem Institut für Photogrammetrie an der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Dezember 1941)	714
N. Karabaschew , Zur Einwanderung von Elektronen in Alkalihalogenidkristalle. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. November 1941)	718
W. Glaser , Bemerkung zu der Arbeit „Bose-Einstein statistics and degeneracy“ von D. S. Kothari und B. N. Singh	727
Autorenregister	728
Titel und Inhalt zum 118. Bande	

Hochfrequenz-Nachrichtentechnik für Elektrizitätswerke

Von

Gerhard Dreßler

Mit 159 Abbildungen. IX, 206 Seiten. 1941

RM 18.—; Ganzleinan RM 19.80

S P R I N G E R — V E R L A G — B E R L I N

Verantwortlich für den Textteil: Professor Dr. H. Geiger, Berlin; für den Anzeigentell: Albert Meyer, Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5 — Pl. 3 — Druck von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig — Springer-Verlag in Berlin W 9
Printed in Germany

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO



3 8198 318 811 468

